

УДК 372. 854

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА IV РЕСПУБЛИКАНСКОЙ ОЛИМПИАДЫ СТУДЕНТОВ ПО ХИМИИ

**Жумагалиева Б.М.,**

*к.х.н., доцент КГПИ*

**Кобец Т.С.,**

*м.п.н., преподаватель КГПИ,*

*г. Костанай, Казахстан*

### **Аннотация**

*Мақалада ІҮ республикалық студенттердің химия олимпиадасының эксперименттік турының есебі калий бихроматын перманганометрлік әдіспен анықтау тәсілі ұсынылған.*

*Мақалада әдістің теориялық негіздері, «Нәтижелер және оны талқылау» бөлімінде жұмыстың орындалу алгоритмі көрсетілген. Сонымен қатар темір (II) сульфатын калий перманганатымен титрлеу қисығы және титрлеу барысындағы потенциалды анықтау кестесі берілген. Ұсынылған әдістеме оқытушылар мен студенттерге химия олимпиадасының эксперименттік турына дайындалуға пайдасын тигізеді деп сенеміз.*

### **Аннотация**

*В статье предложена методика определения бихромата калия перманганометрическим методом экспериментального тура IV республиканской олимпиады студентов по химии. В основной части статьи приведены теоретические основы метода, в пункте «Результаты и обсуждение» показан алгоритм выполнения работы. В статье также приведена кривая титрования раствора сульфата железа (II) перманганатом калия и таблица определения потенциалов в ходе титрования. Предложенная методика может быть полезной студентам и преподавателям для подготовки к экспериментальному туру олимпиад по химии.*

### **Abstract**

*The paper proposes a method for determination of potassium dichromate method permanganometric experimental round IV Republican Olympiad students in chemistry. In the main part of the paper, the theoretical foundations of the method, under "Results and Discussion" shows the algorithm performance. The article also shows the titration curve of the solution of iron sulfate (II) with potassium permanganate and the table definition in the potential titration. The proposed method can be useful for students and teachers to prepare for the experimental round competitions in chemistry.*

**Түйінді сөздер:** олимпиадалық есептер, перманганометрия, титрлеу, тотығу-тотықсыздану потенциалы, калий бихроматы, эквиваленттік нүкте.

**Ключевые слова:** олимпиадные задачи, перманганометрия, титрование, окислительно-восстановительный потенциал, бихромат калия, эквивалентная точка.

**Key words:** olympiad tasks, permanganometry, titration, redox potential, potassium dichromate, equivalent point.

## 1. Введение.

В последнее время особое внимание уделяется предметным олимпиадам студентов. В связи с этим представляет интерес подготовка студентов к олимпиаде по химии. Олимпиадные задачи по химии классифицируют на теоретические и экспериментальные.

К теоретическому туру по мнению Бекишева К. [1] многие одаренные дети могут готовиться самостоятельно, если они обеспечены необходимой литературой. В экспериментальный тур олимпиад по химии, в основном включают задачи количественного анализа.

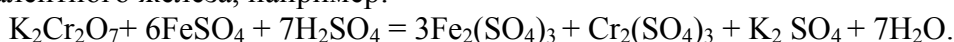
Для решения экспериментальных задач необходимо рассмотреть более глубоко теоретические основы данной темы и обратить внимание на технические особенности выполнения работы. Поэтому нами предложена методика определения бихромата калия перманганометрическим методом экспериментального тура IV республиканской олимпиады студентов по химии.

Перманганометрическое титрование – один из методов окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании перманганата калия в качестве окислителя. При этом окислители определяют перманганометрическим способом обратного титрования.

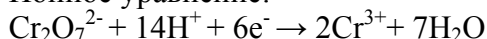
## 2. Материалы и методы.

Бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  сам является окислителем и потому подобно  $FeCl_3$ , титроваться перманганатом калия  $KMnO_4$  не может.

В то же время нецелесообразно и восстанавливать бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  в ионы  $Cr^{3+}$ , являющиеся гораздо более слабым восстановителем  $E_0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} = 1,36 В)$ , чем ионы  $Fe^{3+}$   $E_0(Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77 В)$ . Для перманганометрического определения бихромата можно, однако, воспользоваться тем обстоятельством, что в кислой среде он окисляет соли двухвалентного железа, например:



Ионное уравнение:

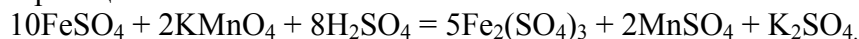


$$M_{\text{ЭКВ}}(K_2Cr_2O_7) = f_{\text{ЭКВ}}(K_2Cr_2O_7) * M(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} \cdot 294,2 \text{ г/моль} = 49,04 \text{ г/моль}.$$

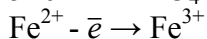
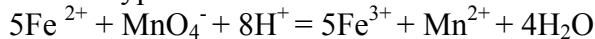
Если на исследуемый раствор  $K_2Cr_2O_7$  подействовать в присутствии  $H_2SO_4$  точно отмеренным заведомо избыточным объемом титрованного раствора  $FeSO_4$ , то оттитровав перманганатом остаток его после реакции, по разности можно найти сколько  $FeSO_4$  прореагировало с  $K_2Cr_2O_7$ .

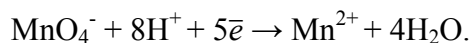
Вместо  $FeSO_4$  в этом случае удобнее применять более устойчивое соединение двухвалентного железа, а именно уже известную соль Мора:  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ . Однако и она сравнительно быстро изменяет титр, вследствие чего последний приходится устанавливать параллельно с выполнением определения.

Титрование избытка сульфата железа (II) перманганатом калия основывается на следующей реакции:



Ионное уравнение:





Поскольку ион  $\text{Fe}^{2+}$  теряет при реакции 1 электрон, моль-эквивалент его равен молярной массе, т.е. 55,84 г/моль.

$$M_{\text{экв}}(\text{Fe}) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}) = \frac{1}{1} \cdot 55,84 \text{ г/моль}.$$

Окислительно-восстановительный потенциал  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$   $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  выражается уравнением:

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В } M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158,08 = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Из этого уравнения видно, что  $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  в сильной степени зависит от концентрации иона водорода  $[\text{H}^+]$ .

Иногда титрование стандартным раствором перманганата калия проводят в нейтральных или щелочных растворах:



$$E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_2][\text{OH}^-]^4}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,57 \text{ В}.$$

Таким образом,  $E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$  в сильной степени зависит от  $[\text{OH}^-]$  или  $[\text{H}^+]$ .

$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3} 158,08 = 52,69 \text{ г/моль}.$$

Так как перманганат калия в кислой среде отличается высоким окислительно-восстановительным потенциалом многие вещества, которые невозможно оттитровать растворами более слабых окислителей, можно определить перманганатометрическим методом. Таким образом восстановление перманганат иона лучше происходит в кислой среде.

Ионы железа (II) легко окисляются перманганатом в кислой среде, но если для анализа дан твердый образец, то анализируемое вещество предварительно должно быть переведено в растворимое соединение в виде какой-либо соли железа (II).

Если исходное твердое вещество растворимо в воде или серной кислоте, то титрование его водного или сернокислого раствора не вызывает особых трудностей. Но если анализируемый объект растворим только в хлористоводородной кислоте, это вызывает некоторые осложнения, так как хлорид-ионы мешают определению  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов вследствие сопряженного окисления  $\text{Cl}^-$ -ионов перманганатом калия в присутствии ионов железа (II). При этом часть перманганата расходуется на окисление хлорид-ионов, окисляющихся с образованием свободного хлора, и результаты титрования получаются искаженными. Нагревание титруемого раствора также ухудшает результаты титрования, ошибки возрастают при титровании сильно разбавленных солянокислых растворов по мере увеличения скорости титрования.

В таких случаях прибегают к особым приемам, препятствующим окислению хлорид-ионов, то есть добавляют защитный реактив Циммермана-Рейнгардта, в состав которого входят сульфат марганца (II) ( $\text{MnSO}_4$ ), серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и фосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Назначение отдельных компонентов смеси состоит в следующем [3]:

1. В присутствии ионов марганца (II) сопряженное окисление хлорид-ионов не наблюдается, так как  $\text{Mn}^{2+}$ -ионы окисляются быстрее, чем  $\text{Cl}^-$ -ионы, превращаясь в  $\text{Mn}^{3+}$ -ионы, являющиеся сильными окислителями, способными быстро окислять  $\text{Fe}^{2+}$ -ионы, оксалат ионы, гидрохинон и т.п.

2. Фосфорная кислота связывает в бесцветный комплекс  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{-3}$  окрашенные в желтый цвет  $\text{Fe}^{3+}$ -ионы, получающиеся в результате окисления перманганатом  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов.

3. Серная кислота благоприятствует окислению  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов, препятствует образованию продуктов гидролитического расщепления солей железа и предотвращает окисление  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов кислородом воздуха.

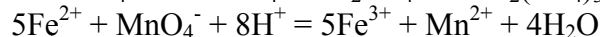
### 3. Результаты и обсуждение.

Кривая титрования соли железа перманганатом калия в кислой среде.

Потенциал определяется по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Red]} \quad E = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \left[ \frac{OX}{Red} \right]$$

$$\lg K = \frac{(E_1 E_2)_n}{0.058} = \frac{(1.51 - 0.77) \cdot 5}{0.058} = 63.8 \quad K = 10^{63.8} - \text{константа равновесия.}$$



$$E = 0.77 + \frac{0.058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad E_0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ В}$$

$$E_0 \left( \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}} \right) = 1.51 \text{ В} \quad E = 1.51 + \frac{0.058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Кривая титрования FeSO<sub>4</sub> с KMnO<sub>4</sub> в кислой [H<sup>+</sup>] = 1 среде (pH=0)

До эквивалентной точки потенциал определяется по концентрации железа.

100 мл 0,1н FeSO<sub>4</sub> + 1,0 мл 0,1н KMnO<sub>4</sub>

В результате титрования образуется 1 мл Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а концентрация Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> определяется:

$$[Fe^{3+}] = \frac{0.1 \cdot 1.0}{100.0} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \cdot 99}{100.0} = 0.099 \text{ моль/л}$$

Для упрощения расчета можно округлить 0,058 ≈ 0,06 (-2 \* 0,06 = -0,12)

Окислительно-восстановительный потенциал.

$$E = 0.77 + 0.06 \lg \frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{0.099} = 0.77 - 0.12 = 0.65 \text{ В}$$

В дальнейшем прибавлении титранта расчеты ведутся по пункту 1.

Кривые оксидиметрического титрования обычно не зависят от разбавления раствора, поскольку в уравнение Нернста входит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое с разбавлением раствора не изменяется.

В эквивалентной точке потенциал определяется  $E_{\text{эkv}} = \frac{E_1 n_1 + E_2 n_2}{n_1 + n_2}$ .

После эквивалентной точки потенциал определяется по концентрации перманганата (Таблица 1).

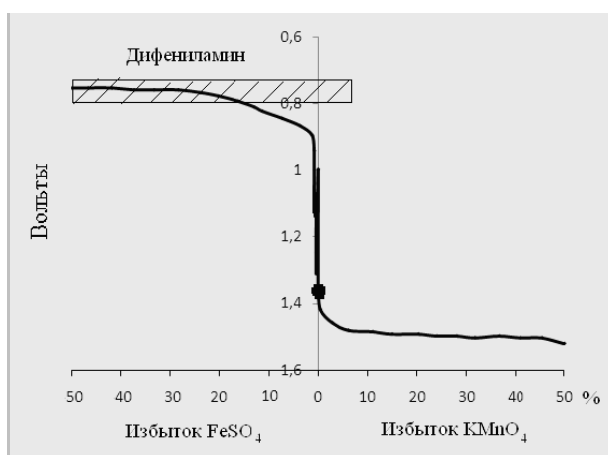


Рис. 1. - Кривая титрования раствора FeSO<sub>4</sub> перманганатом калия (при [H<sup>+</sup>] = 1).

Таблица 1.

Определение потенциала в ходе титрования.

V(KMnO <sub>4</sub> )	Избыточный объём, мл		[Fe <sup>3+</sup> ] / [Fe <sup>2+</sup> ]	[MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] / Mn <sup>2+</sup>	Потенциал, E, В
	FeSO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>			

50	50	-	50/50=1	-	0.770
91	9	-	91/9=10	-	0.828
99	1	-	99/1=100	-	0.886
99,9	0.1	-	99.9/0.1=1000	-	0.944
$100 E_{\text{эқв}}=E^0_{1n_1}+E^0_{2n_2}/$ $n_1+n_2$	-	-	-	-	1.387
100.1	-	0.1	-	0.1/100=0.001	1.475
101.0	-	1.0	-	1/100=0.01	1.487
110.0	-	10.0	-	10/100=0.1	1.498
200	-	100	-	100/100=1.0	1.510

Расчёт потенциала в каждой точке производится следующим образом:

$$E=0.77+0.058\lg 1$$

$$E=0.77+0.058\lg 10$$

$$E=0.77+0.058\lg 100$$

$$E=0.77+0.058\lg 1000$$

$$E=0.77+5 \cdot 1.51/5+1;$$

$$E=1.51 \cdot 5+0.77 \cdot 1/5+1$$

$$E=1.51+0.058/5 \lg 0.001$$

$$E=1.51+0.058/5 \lg 0.01$$

$$E=1.51+0.058/5 \lg 0.1$$

$$E=1.51+0.058/5 \lg 1$$

Исследуемый раствор, содержащий  $K_2Cr_2O_7$ , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Аликвотную часть (10мл) анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу, для титрования, добавляют 10 мл 2 (моль-экв) / л раствора  $H_2SO_4$ , 5 мл смеси Циммермана-Рейнгардта, а затем фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора соли Мора ( $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ) титруют при тщательном перемешивании до появления сероватой окраски. Еще 1-2 избыточные капли перманганата калия окрасят раствор в отчетливо розовый цвет, но при этом он будет уже перетитрован.

Для приготовления защитной смеси Циммермана-Рейнгардта растворяют 67 г кристаллического  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  в 500-600 мл воды, прибавляют 139 мл  $H_3PO_4$

( $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$ ) и 130 мл  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$ ) и разбавляют водой до 1 л [4].

$$C(KMnO_4) = 0,05 \text{ н.}$$

$$C_{\text{соль Мора}} = 0,05 \text{ н. (20-25 мл)}$$

Массу бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  в растворе можно определить по расчетам метода обратного титрования:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{(C(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4)) - (V(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)) \cdot M_{\text{эқв}}(K_2Cr_2O_7) \cdot V_k}{V(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000}$$

где  $V_k$  - объем мерной колбы,

$V(K_2Cr_2O_7)$  – объем аликвота.

*Контрольные вопросы:*

1. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих в ходе определения.

2. Как меняется глубина восстановления перманганат-иона в зависимости от среды.

3. Определите фактор эквивалентности для каждого вещества, меняющего степень окисления в ходе процесса.

4. Напишите уравнения Нернста для соответствующих полуреакции.

5. С какой целью добавляется смесь Циммермана-Рейнгардта при титровании.

6. Постройте схематически кривую титрования раствором  $KMnO_4$  в кислой среде.

7. Приведите формулы расчета точек кривой до точки эквивалентности, в точке эквивалентности и после точки эквивалентности.

$$E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В.}$$

$$E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В.}$$

Таким образом предложенная нами методика может быть полезной студентам для подготовки к экспериментальному туру.

#### **Список литературы**

1. Бекишев К.Б. Химические олимпиады.- Алматы: Дарын, 2001. – 38 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ, 4-е изд., перераб. – М.: Химия, 1972. – 568 с.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.2. – М.:Химия,1976. – 472 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2006. – 414 с.