

# REDOKSYMETRIA

/opracowała: dr hab. inż. A. Szymczycha-Madeja, dr inż. M. Zabłocka-Malicka,  
dr hab. inż. M. Wehna/

Redoksymetria to dział analizy miareczkowej obejmujący metody oparte na reakcjach utleniania i redukcji (red-ox). Metody redoksymetryczne, w zależności od typu reakcji jakiej ulega oznaczana substancja, dzielimy na:

- *oksydometryczne* – polegające na oznaczaniu substancji redukujących poprzez miareczkowanie mianowanymi roztworami utleniaczy (np. manganometria, chromianometria, cerometria, jodometria – I<sub>2</sub>),

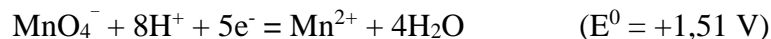
- *reduktometryczne* - polegające na oznaczaniu substancji utleniających poprzez miareczkowanie mianowanymi roztworami reduktorów (np. tytanometria, ferrometria, jodometria – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

W miareczkowaniu redoksymetrycznymi wykorzystywane są trzy podstawowe techniki miareczkowania:

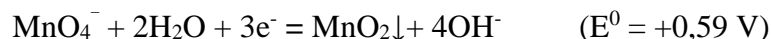
- miareczkowanie bezpośrednie,
- miareczkowanie odwrotne,
- miareczkowanie pośrednie.

Metodą manganometryczną można oznaczać związki nieorganiczne i organiczne zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym. Przebieg redukcji manganianu(VII) potasu, KMnO<sub>4</sub>, zależy od pH środowiska.

W środowisku kwaśnym manganian(VII) redukuje się do jonów manganu(II) – bezbarwny roztwór:



W środowisku słabo kwaśnym, obojętnym lub słabo alkalicznym zachodzi redukcja do tlenku manganu(IV) – brunatny osad:



W środowisku silnie alkalicznym zachodzi redukcja manganianu(VII) do manganianu(VI) – zielony roztwór:



Metodą jodometryczną można oznaczyć zarówno substancje o charakterze utleniającym, jak i redukującym, gdyż kierunek reakcji:



zależy od wartości potencjału utleniającego drugiego układu obecnego w roztworze. Substancje o potencjale utleniającym niższym od układu I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> miareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem jodu. Substancje o potencjale wyższym od układu I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> utleniają jony I<sup>-</sup> do wolnego jodu, I<sub>2</sub>, który odmiareczkowuje się mianowanym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 1. Przygotowanie roztworów mianowanych

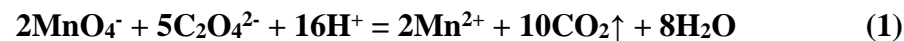
### 1.1. Nastawianie miana KMnO<sub>4</sub> na szczawian sodu

Roztwór KMnO<sub>4</sub>, odznacza się bardzo wysokim potencjałem utleniającym, dlatego należy do najczęściej stosowanych utleniaczy w praktyce. W metodach miareczkowych używa się roztworu KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,02 mol/dm<sup>3</sup> lub 0,002 mol/dm<sup>3</sup>. Manganianu(VII) potasu nie można otrzymać w postaci dostatecznie czystej, aby mógł być używany jako substancja wzorcowa do bezpośredniego przygotowania roztworu mianowanego. Nawet czysty manganian(VII) potasu zawiera pewną ilość domieszek, przede wszystkim MnO<sub>2</sub>. Również w wodzie destylowanej obecne są związki organiczne redukujące KMnO<sub>4</sub> do MnO<sub>2</sub> co prowadzi do zmiany miana roztworu. Zatem aby przygotować mianowany roztwór manganianu(VII) potasu należy rozpuścić w wodzie większą ilość KMnO<sub>4</sub>, a następnie wyznaczyć dokładne miano uzyskanego roztworu. Do ustalenia molowości roztworu KMnO<sub>4</sub> najczęściej wykorzystuje się szczawian sodu lub kwas szczawiowy.

Co ważne, w manganometrii, w większości przypadków, nie korzysta się ze wskaźników redoks (!). Do określenia PK miareczkowania (reakcja redukcji Mn<sup>7+</sup> do Mn<sup>2+</sup> w środowisku kwasowym) wykorzystuje się zmianę barwy analitu związaną z pojawieniem się nadmiaru stechiometrycznego intensywnie zabarwionego KMnO<sub>4</sub>.

#### Zasada oznaczenia:

Mianowanie roztworu KMnO<sub>4</sub> za pomocą szczawianu sodu (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) opiera się na reakcji, w której manganian(VII) potasu utlenia jony szczawianowe do dwutlenku węgla w środowisku kwaśnym. Reakcja ta zachodzi powoli, zgodnie z równaniem:



W celu przyśpieszenia reakcji, miareczkowanie to przeprowadza się w podwyższonej temperaturze (~70 °C) przy nadmiarze jonów

wodorowych, co skutkuje przesunięciem położenia stanu równowagi reakcji w kierunku powstawania jonów  $Mn^{2+}$ . Pierwsze krople roztworu manganianu(VII) potasu odbarwiają się bardzo powoli, lecz gdy stężenie jonów  $Mn^{2+}$  zwiększy się, reakcja zachodzi jest już bardzo szybko.

### Wykonanie oznaczenia

Odważyć około 0,08-0,1 g (z dokładnością do 0,0001 g) szczawianu sodu ( $Na_2C_2O_4$ ). Przenieść odważkę do kolby stożkowej i rozpuścić w około 100  $cm^3$  wody destylowanej. Następnie dodać 10,0  $cm^3$   $H_2SO_4$  (2 mol/ $dm^3$ ) i otrzymany roztwór ogrzać do temperatury około  $\sim 70$  °C, nie doprowadzając do wrzenia. Tak przygotowany roztwór miareczkować\* roztworem  $KMnO_4$  do pierwszej zmiany barwy na lekko różową utrzymującą się przez minimum 1 minutę.

\* Na początku miareczkowania należy wprowadzać roztwór  $KMnO_4$  bardzo powoli, po jednej kropli energicznie mieszając, każdorazowo czekając na odbarwienie się miareczkowanego roztworu. Gdy stężenie jonów  $Mn^{2+}$  w roztworze zwiększy się, redukcja jonów  $MnO_4^-$  następuje szybko, wówczas miareczkować należy w sposób ciągły, stale mieszając.

W oparciu o objętość zużytego roztworu  $KMnO_4$ , masę odważki  $Na_2C_2O_4$  oraz równanie **reakcji (1)**, obliczyć stężenie molowe  $KMnO_4$ .

## **1.2. Nastawianie miana $Na_2S_2O_3$ na mianowany roztwór $KBrO_3$ .**

Tiosiarczanu sodu,  $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ , nie można traktować jako substancji wzorcowej, gdyż hydrat ten nie zachowuje stałej ilości wody krystalizacyjnej. Ponadto, po sporządzeniu roztworu tiosiarczanu jego stężenie może zmieniać się z biegiem czasu. Do ustalenia molowości roztworu tiosiarczanu wykorzystuje się mianowane roztwory substancji wzorcowych, m.in.:  $I_2$ ,  $KIO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ . Do roztworów takich utleniaczy dodaje się nadmiar jodku potasu, który redukuje utleniacz wydzielając jednocześnie równoważną ilość wolnego jodu. Wydzielony jod miareczkuje się roztworem tiosiarczanu, którego molowość ma być oznaczona.

Szczególnie wygodne jest mianowanie z wykorzystaniem  $KBrO_3$  lub  $KIO_3$ , gdyż związki te przy redukcji dają bezbarwne produkty oraz reagują z jodkiem bardzo szybko.

### **Zasada oznaczenia:**

Mianowanie roztworu  $Na_2S_2O_3$  za pomocą  $KBrO_3$  polega na odmiareczkowaniu roztworem tiosiarczanu(VI) sodu, jodu wydzielonego w reakcji jonów bromianowych z jonami jodkowymi w środowisku kwaśnym.

Reakcja między jonami bromianowymi a jodkowymi zachodzi szybko i ilościowo już przy małym stężeniu jonów wodorowych, zgodnie z równaniem:



Wydzielony jod odmiareczkuje się roztworem  $Na_2S_2O_3$  w obecności skrobi jako wskaźnika, zgodnie z równaniem reakcji:



Skrobię dodaje się do roztworu pod koniec miareczkowania. Jod tworzy ze skrobią związek addycyjny o barwie granatowej, który w punkcie końcowym rozkłada się (roztwór miareczkowany odbarwia się).

### Wykonanie oznaczenia

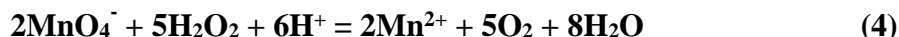
Do kolby stożkowej odmierzyć dokładnie 10,00  $cm^3$  mianowanego roztworu  $KBrO_3$ , rozcieńczyć wodą destylowaną do około 50  $cm^3$ , dodać kolejno 1,5  $cm^3$  roztworu  $KI$ , 1,0  $cm^3$  roztworu  $KBr$  oraz 5,00  $cm^3$  2 mol/ $dm^3$   $HCl$ . Całość dokładnie zamieszać. Przykryć kolbę stożkową szkiełkiem zegarkowym, odczekać 5 minut i miareczkować wydzielony jod roztworem  $Na_2S_2O_3$  z barwy żółto-czerwonej (kolor jodiny) do jasno-żółtej, następnie dodać 1,0  $cm^3$  roztworu skrobi i szybko dokończyć miareczkowanie (do całkowitego odbarwienia się roztworu). Ponownego wystąpienia niebieskiego zabarwienia roztworu po zakończeniu miareczkowania nie uwzględnia się.

W oparciu o objętość zużytego roztworu  $Na_2S_2O_3$ , odmierzoną objętość mianowanego roztworu  $KBrO_3$  (0,01666 mol/ $dm^3$ ) oraz korzystając z równań **reakcji (2) i (3)**, obliczyć stężenie molowe  $Na_2S_2O_3$ .

## 2. Oznaczanie zawartości H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w handlowym preparacie wody utlenionej metodami redoksymetrycznymi – porównanie metod.

### Zasada oznaczenia:

Redoksymetryczne oznaczenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> można przeprowadzić wykorzystując jego właściwości redukujące lub utleniające. Manganometryczne oznaczenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest przykładem miareczkowania oksydometrycznego, w którym H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pełni rolę reduktora (E<sup>0</sup> = +0,68 V). Oznaczenie to opiera się na równaniu reakcji:



Podobnie jak w przypadku nastawiania miana KMnO<sub>4</sub>, reakcję tę katalizują jony Mn<sup>2+</sup>, dlatego miareczkowanie to przeprowadza się w nadmiarze jonów wodorowych (dodatek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) w celu przesunięcia położenia stanu równowagi reakcji w kierunku powstawania jonów Mn<sup>2+</sup>. Metodę tę można stosować do oznaczania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tylko wtedy, gdy badany roztwór nie zawiera substancji organicznych dodawanych do wody utlenionej w charakterze stabilizatorów. W obecności związków organicznych zalecane jest zastosowanie metody jodometrycznej, która jest przykładem miareczkowania reduktometrycznego. W oznaczeniu tym H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pełni rolę utleniacza (E<sup>0</sup> = +1,78 V). Nadtlenek wodoru w środowisku kwaśnym utlenia jony jodkowe do wolnego jodu - równanie **reakcji (5)**, który miareczkuje się mianowanym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w obecności skrobi jako wskaźnika - równanie **reakcji (3)**:



Reakcja ta zachodzi wolno i dlatego w celu jej przyspieszenia dodaje się do roztworu odpowiedniego katalizatora, np. molibdenianu(VI) amonu.

### 2.1. Przygotowanie próbki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Do kolby miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> pobrać 5,00 cm<sup>3</sup> roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~3%) i rozcieńczyć do kreski wodą destylowaną.

Dokładnie wymieszać. Oznaczyć stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> metodą manganometryczną (pkt. 2.2.) i jodometryczną (pkt. 2.3.)

### 2.2. Manganometryczne (bezpośrednie) oznaczanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć 25,00 cm<sup>3</sup> przygotowanej próbki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dodać 10,0 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i natychmiast miareczkować\* zmianowanym uprzednio (ĆWICZENIE NR 1.1.) roztworem KMnO<sub>4</sub> do chwili pojawienia się trwałego, lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez minimum 1 minutę.

Zawartość H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w % obliczyć w oparciu o objętość zużytego roztworu KMnO<sub>4</sub> oraz równanie reakcji (4).

### 2.3. Jodometryczne (pośrednie) oznaczanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć 25,00 cm<sup>3</sup> przygotowanej próbki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dodać 10,0 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol/dm<sup>3</sup>), 2 cm<sup>3</sup> KI (45%) i kryształek molibdenianu(VI) amonu. Całość dokładnie zamieszać. Przykryć kolbę stożkową szkiełkiem zegarkowym, odczekać 5-7 minut i miareczkować wydzielony jod zmianowanym uprzednio (ĆWICZENIE NR 1.2.) roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z barwy żółto-czerwonej (kolor jodiny) do jasno-żółtego zabarwienia, następnie dodać 1,0 cm<sup>3</sup> roztworu skrobi i szybko dokończyć miareczkowanie (do całkowitego odbarwienia się roztworu). Ponownego wystąpienia niebieskiego zabarwienia roztworu po zakończeniu miareczkowania nie uwzględnia się.

Zawartość H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w % obliczyć w oparciu o objętość zużytego roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz równanie reakcji (5).

#### Literatura

1. Z. S. Szmaj, T. Lipiec, Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Wyd. PZWL, Warszawa 1996.
2. J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna T-2, PWN, Warszawa 2001.

3. A. Cygański, Chemiczne metody analizy ilościowej, Wyd. 7. PWN, Warszawa 2017.
4. A. Persony, Chemia analityczna. Podstawy klasycznej analizy ilościowej, Wyd. 1. Wydawnictwo Medyk, Warszawa 2007.

#### **Zagadnienia obowiązujące do kolokwium lub kartkówki**

- rodzaje miareczkowań redoksymetrycznych
- właściwości roztworu manganianu(VII) potasu
- właściwości roztworu tiosiarczanu (VI) sodu
- nastawianie miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu na dwuchromian(VI) potasu i bromianu(V) potasu
- wskaźnik skrobiowy (właściwości, rola w jodometrii)
- przykłady oznaczeń manganometrycznych (oznaczanie żelaza, azotanów(III), wapnia)
- przykłady oznaczeń jodometrycznych (oznaczanie miedzi, arsenu - trójtlenku arsenu, kwasu solnego)