Pracownia klasycznej analizy ilościowej

Reakcje redoks – aspekt analityczny

Część 2. Jodometria

Ćwiczenie obejmuje:

- przygotowanie i mianowanie ~ 0.1 M roztworu $Na_2S_2O_3$
- oznaczenie Cu^{2+}
- oznaczenie H_2O_2
- mianowanie ~ 0.05 M roztworu I_2
- oznaczenie kwasu askorbinowego

Przygotowanie i mianowanie roztworu ~0,1M $Na_2S_2O_3$

Stosowany sprzęt:

kolby stożkowe 250-300 cm^3, pipeta miarowe 20 (25) cm^3, zlewki, mały lejek, statyw, biureta 50 cm^3

Stosowane odczynniki i roztwory:

~ 0,1M $Na_2S_2O_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$, KI, 2M HCl, 30% $ZnSO_4$, roztwór skrobi

Właściwości roztworu tiosiarczanu (VI) sodu

Przyczyną redukujących własności tiosiarczanu(VI) sodu jest siarka S^{2-}. Tiosiarczan (VI) reagując z jodem utlenia się do tetrationianu ($S_4O_6^{2-}$):

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Mocniejsze utleniacze utleniają tiosiarczan do siarczanu(VI):

$$S_2O_3^{2-} + 4I_2 + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 8I^- + 5H_2O$$

Aby zapobiec przebiegowi tej reakcji miareczkowanie tiosiarczanem(VI) przeprowadza się w środowisku kwaśnym lub obojętnym. W przypadku roztworów o stężeniu 0.1 mol/dm^3 pH roztworu nie powinno przekraczać 7.6. Roztwory tiosiarczanu(VI) sodu są stosunkowo niezbyt trwałe, a ich miano może ulegać zmianie. Zmniejszenia miana oczekuje się na skutek rozkładu tiosiarczanu(VI) przez bakterie. Można temu zapobiec dodając jodku rtęci (II), który działa bakteriobójczo. Zmniejszenie miana może nastąpić również na skutek utleniania tiosiarczanu(VI) tlenem z powietrza.

$$2S_2O_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2S$$

Zwiększenie miana tiosiarczanu(VI) następuje na skutek kontaktu roztworu z CO_2. Tiosiarczan pod wpływem słabego kwasu węglowego ulega rozkładowi z wydzieleniem siarki:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S\downarrow$$

Dodanie niewielkiej ilości węglanu sodowego powoduje zwiększenie pH roztworu i zapobiega tej reakcji.

Przygotowanie ~0,1M roztworu tiosiarczanu (VI) sodu

W celu sporządzenia 1 dm^3 0,1M roztworu należy odważyć 25g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, przenieść do butelki z doszlifowanym korkiem, zawierającej 1 dm^3 świeżo wygotowanej wody (usunięcie CO_2), dodać 0,1 g węglanu sodu, dobrze wymieszać i odstawić na 10–14 dni. Po tym czasie można przystąpić do nastawiania miana roztworu $Na_2S_2O_3$.

Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu (VI) sodu

Substancją wzorcową do nastawiania miana roztworu $Na_2S_2O_3$ jest $K_3[Fe(CN)_6]$ m.in. ze względu na dużą masę cząsteczkową. W środowisku kwaśnym reaguje on powoli z jonami jodkowymi, w wyniku tej reakcji wydziela się równoważna ilość wolnego jodu, który następnie miareczkuje się roztworem tiosiarczanu(VI) do zaniku niebieskiej barwy wskaźnika skrobiowego:

$$2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe(CN)_6^{4-} + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Pierwsza reakcja jest przyspieszana przez obecność w roztworze jonów cynku, które wytrącają z $Fe(CN)_6^{4-}$ trudnorozpuszczalny osad, zwiększając tym samym wartość potencjału utleniającego $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ + 3Zn^{2+} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

Wykonanie mianowania

Na wadze analitycznej należy odważyć około 1,3 g $K_3[Fe(CN)_6]$ wysuszonego w temperaturze 383K. Odważkę rozpuścić w 40 cm^3 wody destylowanej i dodać 2 g KI, 4 cm^3 2M HCl, po minucie dodać 10 cm^3 30 % $ZnSO_4$. Miareczkować roztworem $Na_2S_2O_3$ do słomkowego zabarwienia, następnie dodać 3 cm^3 skrobi. Miareczkować do zaniku niebieskiego zabarwienia. Należy wykonać kilka równoległych oznaczeń miana roztworu.

Stężenie $Na_2S_2O_3$ obliczyć na podstawie zależności:

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{m_{K_3[Fe(CN)_6]}}{V_{Na_2S_2O_3} \cdot 0{,}3292}$$

gdzie:

$m_{K_3[Fe(CN)_6]}$ – masa odważki heksacyjanożelazianu(III) potasu [g]

$V_{Na_2S_2O_3}$ – objętość tiosiarczanu zużyta na zmiareczkowanie odważki [cm^3]

0,3292 – miligramorównoważnik $K_4[Fe(CN)_6]$ [g/mmol]

Jodometryczne oznaczanie miedzi

Zasada metody:

Miedź jodometrycznie oznacza się metodą pośrednią. W roztworze obojętnym albo kwaśnym sole miedzi (II) utleniają jodki do wolnego jodu zgodnie z reakcją:

$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \leftrightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

Wydzielony jod odmiareczkowuje się tiosiarczanem(VI) sodu. Reakcja ta jest odwracalna. Przebiega ona w prawo, gdyż jeden z produktów reakcji (jony Cu^{+}) wydziela się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu (CuI). Do całkowitego przebiegu reakcji konieczny jest 40-60 krotny nadmiar jodku potasu w porównaniu z wartością teoretyczną. W celu przyspieszenia reakcji dodaje się do roztworu kwasu octowego. pH roztworu powinno wynosić w optymalnym przypadku 3.7, nie powinno być jednak większe niż 4.5. Roztwór nie powinien być również zbyt kwaśny, gdyż mogłoby to spowodować utlenienie jonów I^{-} tlenem z powietrza do wolnego jodu. Jony Cu^{2+} katalizują tę reakcję. Reakcja utleniania jonów jodkowych przez Cu^{2+} nie przebiega szybko. Przed przystąpieniem do miareczkowania tiosiarczanem (VI) sodu należy odczekać kilka minut. Łatwiejszy do zaobserwowania koniec miareczkowania uzyskuje się jeżeli do roztworu doda się jonów SCN^{-}. Tworzy się wówczas CuSCN, który jest około 10 krotnie trudniej rozpuszczalny niż jodek miedzi(I). Jodometrycznemu oznaczaniu miedzi przeszkadzają substancje mogące utlenić jodki do jodu np. żelazo(III).

Wykonanie oznaczenia

Badany roztwór miedzi rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 do kreski i dokładnie wymieszać, 20 cm^3 otrzymanego w ten sposób roztworu przenieść przy pomocy pipety pełnej (20 lub 25 cm^3) do erlenmajerki. Odpipetowaną próbkę rozcieńczyć wodą do 50 cm^3, dodać 1 kroplę NH_4OH, 4 cm^3 stężonego CH_3COOH oraz 2g KI. Odstawić próbkę na 5 min i miareczkować roztworem $Na_2S_2O_3$ do jasnobeżowej barwy. Dodać 3 cm^3 roztworu skrobi i 1g KSCN. Miareczkować do bladoróżowej (cielistej) barwy.

Zawartość miedzi [g] w badanej próbce obliczyć z zależności:

$$m = V_{Na_2S_2O_3} \cdot C_{Na_2S_2O_3} \cdot 0{,}06357 \cdot w$$

gdzie: $V_{Na_2S_2O_3}$ – objętość zużytego $Na_2S_2O_3$ [cm^3]

$C_{Na_2S_2O_3}$ – stężenie $Na_2S_2O_3$ [mol/dm^3]

0.06357 – masa milimola miedzi [g/mmol]

w – współmierność kolby z pipetą

Jodometryczne oznaczanie wody utlenionej

Stosowany sprzęt:

kolby stożkowe 300 cm^3, kolba miarowa 100 cm^3, pipeta pełna 20 lub 25 cm^3, biureta 50 cm^3, statyw, cylindry miarowe, waga techniczna

Odczynniki i roztwory:

KI, ~0.1 mol/dm^3 $Na_2S_2O_3$, wskaźnik skrobiowy, 2M roztwór H_2SO_4

Zasada metody:

W metodzie jodometrycznej oznaczania H_2O_2 nadtlenek wodoru pełni funkcję utleniacza. Reaguje w środowisku kwaśnym z jonami jodkowymi utleniając je do wolnego jodu, sam redukuje się do wody. Wydzielony jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O$$

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Wykonanie oznaczenia

Otrzymaną do analizy próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej do 100 cm^3 (uzupełnić do kreski wodą destylowaną), dokładnie wymieszać, lecz nie wstrząsać!. Przenieść ilościowo za pomocą pipety pełnej porcję analizowanego roztworu (20 lub 25 cm^3). Dodać 10 cm^3 2M H_2SO_4, 2 g KI (kolejność dodawanych odczynników ważna!). Po upływie 10 minut miareczkować mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$ do pojawienia jasnożółtej barwy roztworu. Dodać 1 cm^3 wskaźnika skrobiowego i miareczkować dalej do zaniku niebieskiej barwy roztworu.

Obliczyć masę wody utlenionej korzystając ze wzoru:

$$m_{H_2O_2} = \frac{1}{2} V_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot 0{,}03402 \cdot w \quad [g]$$

gdzie: $V_{Na_2S_2O_3}$ – objętość zużytego $Na_2S_2O_3$ [cm^3]

$C_{Na_2S_2O_3}$ – stężenie $Na_2S_2O_3$ [mol/dm^3]

0.03402 – masa milimola H_2O_2 [g/mmol]

w – współmierność kolby z pipetą

Oznaczanie kwasu askorbinowego (witaminy C)

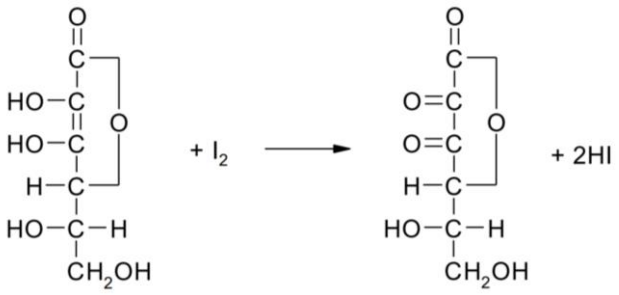
Stosowany sprzęt:

biureta 50 cm^3, kolby stożkowe 250-300 cm^3, pipety miarowe, zlewka, cylinder miarowy 10 cm^3, statyw, tryskawka

Stosowane odczynniki i roztwory:, mianowany roztwór jodu, wskaźnik skrobiowy, 2M H_2SO_4

Zasada metody:

W jodometrycznym miareczkowym oznaczeniu kwasu askorbinowego wykorzystywane są jego właściwości redukcyjne. Analizowaną próbkę kwasu miareczkuje się mianowanym roztworem jodu w środowisku kwaśnym. Podstawą oznaczenia jest reakcja:



Mianowany roztwór jodu

Jod łatwo ulatnia się z roztworów wodnych. Rozpuszczalność I_2 w wodzie jest niewielka (poniżej 0,4 g/dm^3). Jest prosty sposób umożliwiający zarówno zwiększenie trwałości roztworu I_2 jak i zwiększenie jego rozpuszczalności w wodzie. W tym celu rozpuszcza się jod w roztworze wodnym KI, w którym zachodzi przechodzenie jodu do roztworu w wyniku reakcji tworzenia bezbarwnego kompleksu: $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$

Przygotowanie ~0,05M roztworu jodu

W naczynku wagowym ze szczelną pokrywką (jod sublimuje) odważa się 12,7 g stałego I_2. Następnie wsypuje się jod poprzez mały lejek do kolby miarowej na 1 dm^3 i dodaje 40 g KI rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody. Lejek spłukuje się wodą destylowaną z tryskawki. Zawartość kolby miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia jodu a dopiero później uzupełnia się wodą destylowaną do kreski. Uzyskany roztwór ma stężenie około 0,05 mol/dm^3.

Nastawianie miana roztworu I_2 na tiosiarczan(VI) sodu

Do kolbek stożkowych o pojemności 300 cm^3 odmierzyć z biurety z dokładnością do 0,05 cm^3 różne porcje mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$ (o objętości w granicach 20-35 cm^3). Bezpośrednio przed miareczkowaniem dodać 3 cm^3 wskaźnika skrobiowego i miareczkować roztworem jodu do pojawienia się trwałego granatowego zabarwienia. Roztwór $Na_2S_2O_3$ powinien być mianowany tego samego dnia. Należy wykonać kilka równoległych oznaczeń miana roztworu.

Miano roztworu I_2 oblicza się z zależności: $$c_{I_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{Na_2S_2O_3}}{2 \cdot V_{I_2}}$$

gdzie: $V_{Na_2S_2O_3}$ – objętość mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$ pobranego do kolby stożkowej [cm^3]

$c_{Na_2S_2O_3}$ – stężenie roztworu $Na_2S_2O_3$ [mol/dm^3]

V_{I_2} – objętość roztworu I_2 potrzebna do osiągnięcia PK miareczkowania [cm^3]

Wykonanie oznaczenia kwasu askorbinowego

Otrzymaną odważkę próbki kwasu przenieść ilościowo do kolby miarowej na 100 cm^3, uzupełnić wodą destylowaną do kreski, dobrze wymieszać. Przenieść 20 cm^3 (25 cm^3) badanej próbki do erlenmajerki o pojemności 300 cm^3, dodać 100 cm^3 wody destylowanej i 10 cm^3 2M H_2SO_4. Miareczkować analizowaną próbkę mianowanym roztworem jodu wobec skrobi jako wskaźnika. 3 cm^3 skrobi dodać pod koniec miareczkowania, gdy po dodaniu kropli titranta coraz wyraźniej będą utrzymywać się brązowe „plamy” w roztworze.

Masę kwasu askorbinowego [g] w badanej próbce obliczyć z zależności:

$$m = V_{I_2} \cdot C_{I_2} \cdot 0{,}1761 \cdot w$$

gdzie: V_{I_2} - objętość zużytego roztworu I_2 [cm^3]

C_{I_2} - stężenie molowe mianowanego roztworu I_2 [mol/dm^3]

0.176 – masa milimola kwasu askorbinowego [g/mmol]

w - współmierność kolby z pipetą