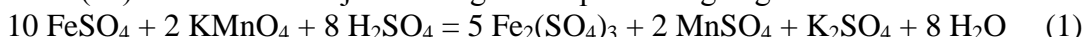


## ĆWICZENIE 7

## REDOKSYMETRIA - MANGANOMETRIA

## Manganometryczne oznaczanie żelaza

Manganometryczne oznaczanie żelaza opiera się na reakcji utleniania jonów żelaza(II) do jonów żelaza(III) kosztem redukcji nadmanganianu potasowego zgodnie z równaniem:



Aby można było tą metodą oznaczyć żelazo, musi ono znajdować się w roztworze w postaci jonów żelaza(II). Ponadto, roztwór nie może zawierać poza jonami Fe(II) innych substancji, które w warunkach oznaczania redukowałyby także nadmanganian. Obecne w roztworze żelazo trójwartościowe należy najpierw zredukować do dwuwartościowego. Redukcję przeprowadza się przeważnie za pomocą chlorku cyny(II). Reakcja ta przebiega wg równania:



Nadmiar reduktora ( $\text{SnCl}_2$ ) usuwa się za pomocą roztworu chlorku rtęci(II), który selektywnie utlenia  $\text{SnCl}_2$  do  $\text{SnCl}_4$ , sam przy tym redukuje się do chlorku rtęci(I) (tzw. kalomelu), związku nierozpuszczalnego w wodzie i nie reagującego z nadmanganianem potasu:



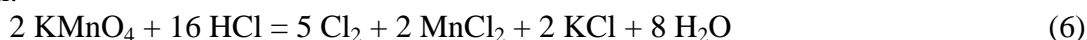
Redukcję Fe(III) do Fe(II) prowadzi się na gorąco przy użyciu najmniejszego nadmiaru chlorku cyny(II). Następnie roztwór oziębia się do temperatury pokojowej. Większy nadmiar chlorku cyny(II) może spowodować redukcję sublimatu do rtęci metalicznej, zgodnie z równaniem:



która podczas miareczkowania redukowałaby jony nadmanganowe, przechodząc w postać jonów  $\text{Hg}^{2+}$



Reakcja redukcji żelaza(III) chlorkiem cyny(II) przebiega do końca tylko w przypadku obecności dużych ilości jonów chlorkowych. Natomiast obecność jonów  $\text{Cl}^-$  pochodzących z kwasu solnego, wprowadzonego na początku oznaczenia w celu zapobieżenia hydrolizie  $\text{FeCl}_3$ , w końcowym etapie miareczkowania utleniającego utrudnia oznaczenie Fe, ponieważ w tych warunkach  $\text{KMnO}_4$  może częściowo utleniać jony chlorkowe do wolnego chloru ( $\text{Cl}_2$ ) zgodnie z równaniem:



Wprowadzenie do roztworu mieszaniny Zimmermana-Reiharda, składającej się z: siarczanu(VI) manganu(II), kwasu ortofosforowego oraz kwasu siarkowego(VI) zapobiega utlenianiu jonów chlorkowych i umożliwia uzyskanie poprawnych wyników. Dzieje się tak dlatego, że siarczan manganu(II) obniża potencjał utleniający układu  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ , na skutek czego nie wystarcza on już do utlenienia jonów chlorkowych do wolnego chloru (jony Mn(II) jako produkt reakcji utleniania HCl – reakcja 6 – dodane w mieszaninie Z-R zapobiegają tej reakcji, gdyż stan tej równowagi przesuwa się w lewo). Kwas fosforowy tworzy zaś z zabarwionymi na żółto jonami żelaza(III) bezbarwne związki zespolone (kompleksowe), co z kolei umożliwia dokładne określenie końca miareczkowania, gdyż przejście od bezbarwnego do różowego jest łatwe do uchwycenia, a od żółtego poprzez pomarańczowy, czerwony do fioletowego jest trudne.

**Wykonanie oznaczenia:**

Otrzymany do analizy roztwór  $\text{FeCl}_3$  zakwasić (pod dygestorium!)  $10 \text{ cm}^3$  stężonego  $\text{HCl}$  (odmierzonego cylindrem miarowym) i ogrzać prawie do wrzenia. Do gorącego roztworu wprowadzić kroplami chlorek cyny(II) (z biurety, pod dygestorium) do momentu zaniku żółtego zabarwienia, po czym dodać jeszcze ok. dwie krople nadmiaru chlorku cyny(II). Po rozcieńczeniu roztworu wodą destylowaną do objętości ok.  $100 \text{ cm}^3$  i ochłodzeniu do temperatury pokojowej (koniecznie!) należy dodać  $20 \text{ cm}^3$  roztworu chlorku rtęci(II) oraz  $50 \text{ cm}^3$  mieszaniny Zimmermana-Reinhardta. Tak przygotowany roztwór miareczkować  $0,1n$  ( $0,02M$ ) roztworem  $\text{KMnO}_4$  do momentu uzyskania lekko różowego zabarwienia pochodzącego od nadmiaru odczynnika miareczkującego.

**Obliczenia:**

Należy obliczyć masę żelaza (w gramach) zawartą w badanej próbce.

**Informacje wymagane na zajęcia znajdują się w skrypcie „Chemia Ogólna”  
B. Jasińskiej – rozdział „Analiza objętościowa”.**