

1.2 De grondslagen van permanganometrie en jodometrie

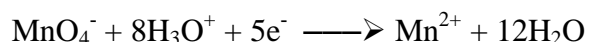
Onder oxidimetrie verstaan we de titraties (met de bijbehorende reacties en berekeningen) die berusten op redoxreacties.

Van de verschillende soorten oxidimetrische titraties zijn eerder de permanganometrie en de jodometrie behandeld.

De verschillende onderdelen worden hierna nog eens kort besproken, inclusief de berekeningsmethode.

■ Permanganometrie

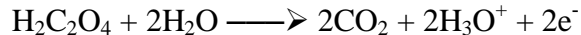
Permanganaat wordt in zuur milieu gebruikt voor het onderzoek van reductoren. De halfreactie van het MnO_4^- in zuur milieu is:



Het MnO_4^- wordt als een oplossing van KMnO_4 uit een buret toegevoegd. Aan de oplossing hoeft geen aparte indicator toegevoegd te worden omdat het MnO_4^- -ion intens paars gekleurd is, terwijl het Mn^{2+} -ion kleurloos is.

In de praktijk titreert men tot de eerste roze kleur en compenseert voor deze (geringe) overmaat met behulp van een blanco bepaling. Het permanganaat-ion kan op deze manier in zuur milieu met een groot aantal reductoren reageren.

Voor het bepalen van de concentratie van de KMnO_4 -oplossing maakt men vaak gebruik van oxaalzuur-dihydraat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) of natriumoxalaat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) als oertiterstof. Hierbij vindt (in zuur milieu) de volgende halfreactie plaats:

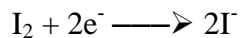


Andere reductoren die met kaliumpermanganaat bepaald kunnen worden zijn ijzer(II)ionen en waterstofperoxide.

■ Jodometrie

We onderscheiden twee soorten jodometrische bepalingen:

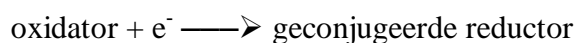
- 1 De directe bepaling van een reductor met een jood-oplossing. De halfreactie is:



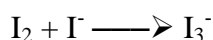
Als indicator dient zetmeel dat bij de eerste overmaat I_2 de oplossing blauwzwart kleurt.

- 2 De indirecte bepaling van een oxidator. Dit gebeurt in twee stappen:

- Aan de oplossing van de oxidator wordt een overmaat kaliumjodide toegevoegd, waarbij een hoeveelheid jood vrijkomt:

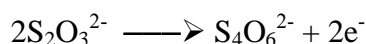
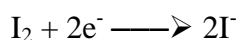


Door de overmaat waarin het jodide wordt toegevoegd, kan het I_2 gemakkelijk in oplossing blijven in de vorm van I_3^- -ionen:



De oxidator wordt hierbij omgezet in zijn geconjugeerde reductor.

- De hoeveelheid jood wordt bepaald door titratie met een oplossing van natriumthiosulfaat ('thio'). Men werkt in zuur milieu en zetmeel is weer indicator. De halfreacties die hier bij horen zijn:



Bij de bepaling van de concentratie van de thio kunnen we bijvoorbeeld gebruik maken van de oertiterstof kaliumjodaat (KIO_3) in zuur milieu. Het jodaat wordt hierbij omgezet in jodide.

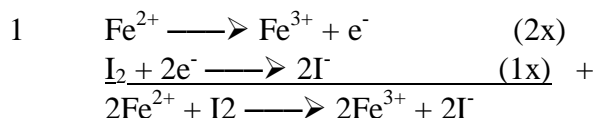
Voorbeelden van oxidatoren die op deze wijze bepaald kunnen worden, zijn onder andere ijzer(III)ionen, waterstofperoxide en dichromaat-ionen (alle in zuur milieu).

1.3 Berekeningen in de oxidimetrie

Voorbeeld 1.6

Bereken de concentratie van een FeCl₂-oplossing als 10,00 ml ervan getitreerd kan worden met 12,71 ml van een 0,0513 mol.L⁻¹ I₂-oplossing.

Uitwerking



$$\begin{array}{l} 2 \quad n(\text{I}_2) = V \cdot c = 12,71 \cdot 0,0513 \text{ mmol} \\ \quad n(\text{I}_2) = 0,6520 \text{ mmol} \end{array}$$

$$3 \quad \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{2} = n(\text{I}_2)$$

Er geldt nu ook:

$$\frac{V(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})}{2} = V(\text{I}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

4 Invullen geeft:

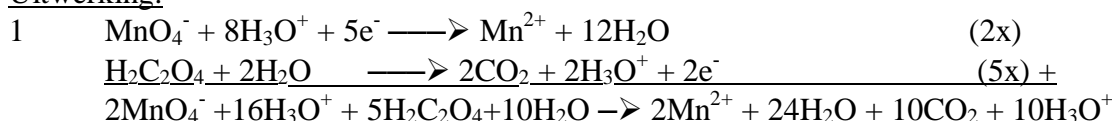
$$\begin{array}{l} \frac{10,00 \text{ [ml]} \cdot c(\text{Fe}^{2+})}{2} = 0,6520 \text{ mmol} \\ c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,6520 \cdot 2}{10,00} = 0,1304 \text{ mol.L}^{-1} \end{array}$$

Voorbeeld 1.7

Men wil het gehalte natriumoxalaat (in massa-%) van een monster bepalen door titratie met KMnO₄.

Hiertoe weegt men 150,6 mg van het monster af, brengt dit over in een erlenmeyer van 300 ml en voegt voldoende zwavelzuur toe. De oplossing wordt met een 0,0205 mol.L⁻¹ KMnO₄-oplossing getitreerd tot de eerste roze kleur in de oplossing blijft. Hiervoor is 18,27 ml nodig.

Uitwerking:



$$\begin{array}{l} 2 \quad n(\text{MnO}_4^-) = V(\text{MnO}_4^-) \cdot c(\text{MnO}_4^-) = 18,27 \cdot 0,0205 \text{ mmol} \\ \quad n(\text{MnO}_4^-) = 0,3745 \text{ mmol} \end{array}$$

$$3 \quad \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} \quad \text{Dus ook:} \quad \frac{n(\text{KMnO}_4)}{2} = \frac{n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$$

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,3745}{2} \cdot 5 = 0,9363 \text{ mmol}$$

- 4 $m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n \cdot M = 0,9363 \cdot 134,00 \text{ mg}$
 $m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 125,5 \text{ mg}$
 Het gehalte $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wordt dan:

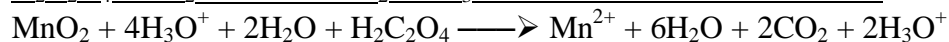
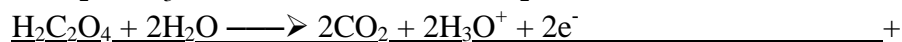
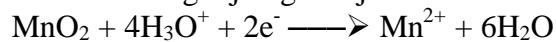
$$\text{Gehalte} = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{m(\text{monster})} \cdot 100 \% = \frac{125,5}{150,6} \cdot 100 \% = 83,3 \%$$

Voorbeeld 1.8

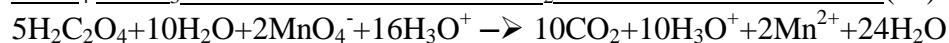
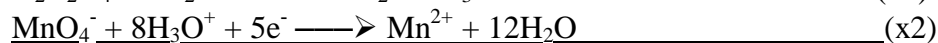
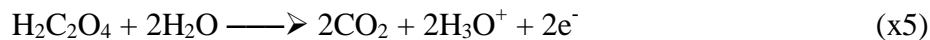
Men wil het gehalte bruinsteen in een monster onzuiver bruinsteen bepalen. Hiertoe verhit men 0,4565 g van het monster met 100 ml $0,0549 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -oplossing. De overmaat oxaalzuur wordt teruggetitreerd met 20,31 ml $0,02032 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KMnO}_4$. Bereken het gehalte bruinsteen in het monster in massa%.

Uitwerking:

- 1 De reactievergelijkingen zijn:



en voor de titratie:



- 2 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V \cdot c = 100 \text{ [ml]} \cdot 0,0549 \text{ [mmol/ml]} = 5,49 \text{ mmol}$
 $n(\text{MnO}_4^-) = V \cdot c = 20,31 \text{ [ml]} \cdot 0,02032 \text{ [mmol/ml]}$
 $= 0,4127 \text{ mmol}$

- 3 a $n(\text{MnO}_2) = n_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

b
$$\frac{n_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

Hierbij geldt: $n_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + n_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,49 \text{ mmol}$

- 4 ofwel: $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{MnO}_2) + n(\text{MnO}_4^-) \cdot 2,5$

Invullen geeft:

$$5,49 \text{ mmol} = n(\text{MnO}_2) + 0,4127 \cdot 2,5 \text{ mmol}$$

$$n(\text{MnO}_2) = 4,458 \text{ mmol}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 4,458 \text{ [mmol]} \cdot 86,94 \text{ [mg/mmol]} = 387,6 \text{ mg}$$

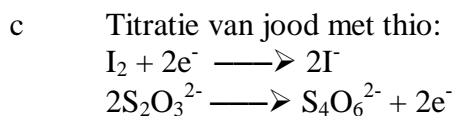
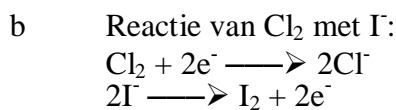
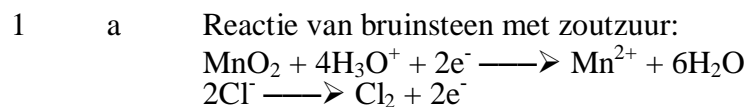
Het gehalte bruinsteen is dan:

$$\frac{387,6 \text{ [mg]}}{456,5 \text{ [mg]}} \cdot 100 \% = 84,9 \%$$

Voorbeeld 1.9

Om het gehalte bruinsteen in een monster te bepalen verhit men 100,0 mg ervan met een overmaat zoutzuur. Het vrijgekomen chloorgas leidt men in een overmaat KI-oplossing. Daarna titreert men het ontstane jood met 20,50 ml 0,1050 mol.L⁻¹ thio.
Bereken het gehalte bruinsteen in massa%.

Uitwerking:



2 $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = V \cdot c = 20,50 \text{ [ml]} \cdot 0,1050 \text{ [mmol/ml]} = 2,1525 \text{ mmol}$

3 a $n(\text{MnO}_2) = n(\text{Cl}_2)$
b $n(\text{Cl}_2) = n(\text{I}_2)$

c $n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$

Ofwel: $n(\text{MnO}_2) = 0,5 \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

4 Invullen geeft:

$n(\text{MnO}_2) = 0,5 \cdot 2,1525 \text{ mmol} = 1,0763 \text{ mmol}$
 $m(\text{MnO}_2) = 1,0763 \text{ [mmol]} \cdot 86,94 \text{ [mg/mmol]} = 93,57 \text{ mg}$
Het gehalte bruinsteen is dan gelijk aan:

$$\frac{93,57 \text{ [mg]}}{100,0 \text{ [mg]}} \cdot 100 \% = 93,7 \%$$

1.4 Opgaven

PERMANGANOMETRIE:

- 1 Hoeveel ml $0,05275 \text{ mol.L}^{-1}$ oxaalzuur-oplossing is er nodig om, in zuur milieu $25,17 \text{ ml}$ kaliumpermanganaat-oplossing te ontkleuren, die 4 gram per liter bevat?
(30,20 ml)

- 2 Men lost $1,34 \text{ gram}$ natriumoxalaat op in een maatkolf van 100 ml en titreert $25,00 \text{ ml}$ van deze oplossing, na toevoeging van zwavelzuur, met een oplossing van kaliumpermanganaat. Daarvan is $40,00 \text{ ml}$ nodig.
Geef de reactievergelijkingen en bereken de concentratie van de KMnO_4 -oplossing.

- 3 Teneinde het gehalte aan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in ruw ijzersulfaat te bepalen, weegt men $700,0 \text{ mg}$ van het ruwe zout af en lost dit op in water. Nadat er zwavelzuur is toegevoegd, blijkt men de oplossing te kunnen titreren met 25 ml $0,0196 \text{ mol.L}^{-1}$ KMnO_4 -oplossing.
Bereken het gehalte $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in het ruwe zout. (97,3 %)

- 4 Men weegt precies 800 mg Mohr's zout ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) af en lost het op. Hiermee wordt een KMnO_4 -oplossing gesteld, waarvan $20,40 \text{ ml}$ nodig is.
Bereken de concentratie van deze oplossing. ($0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$)

- 5 Men lost $3,15 \text{ g}$ gekristalliseerd oxaalzuur op in water en verdunt de oplossing tot 100 ml . Van deze oplossing wordt 10 ml vermengd met zwavelzuur en getitreerd met $20,00 \text{ ml}$ $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ KMnO_4 -oplossing.
Hoeveel mol kristalwater bevat 1 mol gekristalliseerd oxaalzuur? (2)

- 6 Men lost $6,5203 \text{ g}$ onzuiver natriumnitriet op in 100 ml water, pipetteert 10 ml hiervan, zuurt deze aan en titreert ze met $18,82 \text{ ml}$ $0,1997 \text{ mol.L}^{-1}$ KMnO_4 -oplossing.
Bereken het gehalte natriumnitriet in massa% (99,4 %)

JODOMETRIE:

- 7
 - a Hoeveel gram jood moet men afwegen om 2 liter oplossing van $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$ te maken? (38,1 g)
 - b Hoeveel gram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ moet je afwegen om een oplossing van 5 liter te maken van $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$? (124,0 g)
 - c Als er zetmeel wordt toegevoegd aan $20,00 \text{ ml}$ van de eerste oplossing, wat is dan het volume van de tweede oplossing dat nodig is om ontkeuring teweeg te brengen? (30,00 ml)

- 8 $20,80 \text{ ml}$ van een $0,0766 \text{ mol.L}^{-1}$ jood-oplossing wordt juist ontkleurd door $31,20 \text{ ml}$ thio.
Wat is de concentratie van de thio? ($0,1021 \text{ mol.L}^{-1}$)

- 9 Voor de ontkleuring van een oplossing die 317,5 mg jood en weinig zetmeel bevat, is 18,62 ml thiosulfaat-oplossing nodig.
Wat is de concentratie van de thio? (0,1344 mol.L⁻¹)
- 10 Men lost 603,2 mg van een monster onzuiver kaliumdichromaat op in water tot een volume van 100 ml. Van deze oplossing pipetteert men 25,00 ml in een erlenmeyer en voegt overmaat KI en zwavelzuur toe. Men titreert met een thiosulfaat-oplossing, die 0,1014 mol.L⁻¹ bevat. Hiervan is 29,74 ml nodig.
- a Geef alle reactievergelijkingen.
b Bereken het gehalte K₂Cr₂O₇ in massa-%. (98,0 %)
- 11 Men lost 6,004 g kaliumdichromaat op in water en vult de oplossing aan tot 1 liter. Bij 25 ml hiervan voegt men verdund zwavelzuur en een overmaat KI. Het afgescheiden I₂ titreert men met 32,60 ml 0,0939 mol.L⁻¹ thio.
Wat is het vochtgehalte van de kaliumdichromaat? (0 %)
- 12 Ter bepaling van het chloorgehalte van chloorwater, voegt men bij 50 ml hiervan een overmaat kaliumjodide en daarna 30 ml 0,1000 mol.L⁻¹ thiosulfaat-oplossing. Na toevoegen van een weinig zetmeel wordt teruggetitreerd met 5,00 ml 0,0600 mol.L⁻¹ jood-oplossing.
Bereken het chloorgehalte in g.l-1. (1,704 g.l-1)