

Ćwiczenie 6

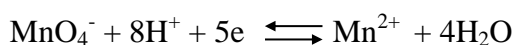
Redoksometria

biologia i mikrobiologia – oznaczanie ilości jonów szczawianowych mianowanym roztworem manganianu(VII)

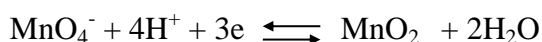
Manganometria

Jest to dział analizy objętościowej należący do grupy metod redoksymetrycznych wykorzystujący utleniające własności roztworów manganianu(VII) potasu. Należy pamiętać, że redukcja KMnO_4 , a także jego zdolności utleniające zależą w dużej mierze od kwasowości roztworu, w którym prowadzona jest reakcja, gdyż:

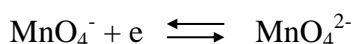
– w środowisku silnie kwaśnym zachodzi reakcja:



– zaś w środowisku słabo kwaśnym lub obojętnym:



– a w silnie alkalicznym:

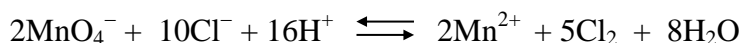


Potencjał redoks KMnO_4 zależy zatem w dużym stopniu od kwasowości jego roztworów, co wynika ze wzoru Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Jak można zauważyć, im większe stężenie jonów wodorowych tym większy będzie potencjał badanego układu redoks. W środowisku silnie kwaśnym manganian(VII) jest jednym z najsilniejszych utleniaczy. Jego potencjał utleniający w roztworze o $\text{pH} = 0$ wynosi 1.52V.

To właśnie ta wysoka wartość potencjału układu sprawia, że jest on wykorzystywany w analizie ilościowej jako jeden z bardziej uniwersalnych utleniaczy. Ze względu na potrzebę utrzymania wysokiej wartości potencjału w metodzie tej należy stosować duże stężenie kwasu w roztworze, wyższe od tego, które wynika ze stechiometrycznego równania reakcji. Najczęściej miareczkowanie przeprowadza się w środowisku kwasu siarkowego o stężeniu 0.5 mol/L. Kwas solny jest mniej dogodny, gdyż może zachodzić utlenianie jonu chlorkowego do wolnego chloru przez manganian(VII):



Niektóre oznaczenia można jednak przeprowadzać w obecności kwasu solnego, gdyż reakcja ta przebiega dość wolno. Zastosowanie kwasu azotowego(V) nie jest również korzystne przy tym oznaczeniu, gdyż może on zawierać tlenki azotu oraz wywoływać szereg ubocznych reakcji ze względu na swe utleniające własności.

Nie miareczkuje się roztworami KMnO_4 w środowisku obojętnym ze względu na powstawanie brunatnego osadu MnO_2 , który utrudnia ustalenie punktu końcowego miareczkowania.

Podczas miareczkowania manganianem(VII) nie ma potrzeby stosowania wskaźników redoks, gdyż sam tytrant pełni jednocześnie rolę wskaźnika. Jedynie w przypadku stosowania rozcieńczonych roztworów należy stosować jako wskaźniki difenylaminę lub ferroinę.

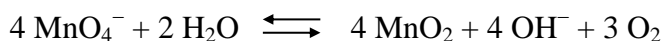
Reakcje utleniania za pomocą KMnO_4 mają najczęściej charakter złożony. W czasie reakcji mangan redukując się ze stopnia utlenienia +7 do +2 przechodzi przez pośrednie stopnie utlenienia. Z tego względu w roztworze nie powinny znajdować się substancje, które tworzą trwałe połączenia kompleksowe z Mn(III) lub Mn(IV).

Manganometrycznie można oznaczać wiele substancji o charakterze redukującym; jony metali (np. Fe(II), As(III), Sb(III), Mn(II), V(IV)), substancje nieorganiczne (nadtlenek wodoru, siarczany(IV), azotany(III), seleniany(IV), cyjanożelaziany(II)), substancje organiczne (cukry, metanol, sole kwasów organicznych – mrówczany, salicylany, szczawiany). Z tego względu znaczenie tej metody jest ciągle duże, mimo że w praktyce analitycznej stosuje się ją od 150 lat.

Wyznaczanie miana roztworu manganianu(VII)

Sam manganian(VII) potasu w stanie krystalicznym nie spełnia wymagań stawianych substancjom wzorcowym, gdyż zawiera w sobie pewne domieszki związków manganu na różnych stopniach utlenienia. Nastawianie miana KMnO_4 odbywa się zatem na inne substancje wzorcowe, takie jak kwas szczawiowy, szczawian sodu, tritlenek arsenu, sól Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, heksacyjanożelazian(II) potasu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lub mianowany roztwór tiosiarczany sodu, którym odmiareczkuje się jod powstający w reakcji utleniania jonów I^- przez KMnO_4 .

Po przygotowaniu wodnego roztworu KMnO_4 zachowuje on swoje miano dość krótko, gdyż kurz czy ślady substancji organicznych znajdujących się na ściankach naczyń w wodzie destylowanej, powodują redukcję KMnO_4 do MnO_2 . Ponadto sam manganian(VII) ulega powolnemu rozkładowi zgodnie z równaniem:

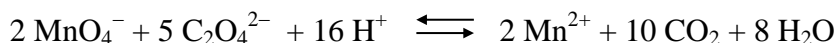


Reakcję tę katalizuje MnO_2 . Celem zwiększenia trwałości roztworu KMnO_4 należy usunąć z niego MnO_2 i substancje organiczne. Należy go również chronić przed dostępem kurzu i światła słonecznego, które katalizuje reakcję redukcji KMnO_4 (przechowujemy go zatem w ciemnych butelkach).

Roztwory zadań kontrolnych z manganometrii miareczkuje się roztworami KMnO_4 w środowisku kwaśnym. Dlatego ze względu na prostotę przeliczeń stosuje się roztwory, w których stężenie określa się liczbą moli 1/5 cząsteczki KMnO_4 , co odpowiada 1 molowi wymienianych elektronów.

Oznaczanie ilości $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mianowanym roztworem KMnO_4

Szczawian sodu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nie zawiera wody krystalizacyjnej i jest praktycznie niehigroskopijny, co sprawia, że jest najdogodniejszą substancją do nastawiania miana KMnO_4 . Reakcja pomiędzy KMnO_4 i $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ w środowisku kwaśnym przebiega zgodnie z następującym równaniem:



Wykonanie oznaczenia

Po otrzymaniu zadania uzupełnić kolbkę wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać roztwór. Następnie pipetą jednomiarową (20 lub 25 mL) pobrać zadanie i przenieść je do kolbki stożkowej. Dodać do oznaczanego zadania 30 mL 4-molowego roztworu kwasu siarkowego i podgrzać do temperatury około 343 K (70°C).

Otrzymany roztwór miareczkować mianowanym roztworem KMnO_4 początkowo kroplami do każdorazowego odbarwienia się roztworu, a następnie, gdy roztwór zacznie odbarwiać się momentalnie, miareczkować szybko aż do wystąpienia trwałego słabo różowego zabarwienia.

Masę badanego szczawianu obliczamy z następującego wzoru:

$$m_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = c_{(1/5 \text{MnO}_4^-)} \cdot v \cdot M_{(1/2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-})} \cdot w \text{ (mg)}$$

gdzie: $c_{(1/5 \text{MnO}_4^-)} = \dots\dots\dots$ mmol/mL,

v – objętość w mL,

$M_{(1/2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 44.0 \text{ g/mol} = 44.0 \text{ mg/mmol}$,

w – współmierność kolby z pipetą.

Ostatecznie masę $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oblicza się jako wartość średnią wyników otrzymanych z trzech miareczkowań. Poszczególne wyniki nie powinny różnić się między sobą o więcej niż 0.4%.

Wyniki

Objętość dla 1. próbki

Objętość dla 2. próbki

Objętość dla 3. próbki

Uwaga; jeśli któraś z objętości wyraźnie odstaje od pozostałych, należy ją pominąć.

Średnia objętość =

Obliczona masa jonów szczawianowych

$$m_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \dots\dots\dots$$

Uwaga: Wyniki obliczonej masy podajemy w mg z dokładnością do 4 cyfr znaczących

Zaliczenie – data i podpis prowadzącego