

Úloha č. 6

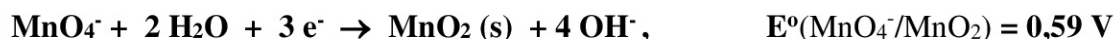
Manganometrické stanovení kyseliny šťavelové

Princip

Oxidimetrické metody (manganometrie, bichromatometrie, ...) jsou založeny na měření objemu odměrného roztoku oxidačního činidla známé koncentrace, jehož je třeba ke kvantitativní oxidaci stanovované látky. V manganometrii se zpravidla používá odměrný roztok KMnO_4 o koncentraci 0,002 až 0,02 mol/l, který se při titraci v kyselém prostředí se redukuje na manganaté ionty:



K vytvoření kyselého prostředí se v manganometrii používá výhradně kyselina sírová. Jiné silné kyseliny nelze použít, protože by se samy účastnily redoxních reakcí (např. kyselina chlorovodíková by se manganistanem oxidovala na elementární chlor). V neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí je manganistan slabším oxidovadlem a redukuje se pouze na oxid manganičitý, který je ve vodě téměř nerozpustný:



V případě titrace bezbarvých roztoků není nutné použití vizuálního indikátoru, protože odměrný roztok manganistanu je intenzivně fialový, zatímco vznikající manganaté ionty jsou bezbarvé. Titrace se ukončí při dosažení prvního stálého slabě narůžovělého zbarvení titrovaného roztoku. V roztocích, které nejsou bezbarvé, se používají redoxní indikátory, např. ferroin, nebo potenciometrická indikace.

Odměrný roztok manganistanu není stálý, zvolna se rozkládá na kyslík a oxid manganičitý. Také všechny organické sloučeniny, které jsou pohlceny v roztoku manganistanu, se manganistanem oxidují a snižují tak jeho koncentraci. Proto je nezbytné provádět standardizaci odměrného roztoku KMnO_4 bezprostředně před nebo bezprostředně po jeho použití. Nejběžnějšími manganometrickými standardy jsou dihydrát kyseliny šťavelové a šťavelan sodný, které se v kyselém prostředí oxidují na oxid uhličitý:



Vhodným standardem je také hexahydrát síranu železnato-amonného, ze kterého se dvojmocné železo oxiduje na Fe^{3+} .

Chemikálie a činidla:

odměrný roztok KMnO_4 o koncentraci cca 0,004 mol/l
dihydrát kyseliny šťavelové p.a. (primární standard)
roztok H_2SO_4 o koncentraci cca 2 mol/l

Pracovní postup

1. Příprava 100 ml cca 0,01M roztoku kyseliny šťavelové

Vypočítá se navážka dihydrátu kyseliny šťavelové potřebná pro přípravu 100 ml 0,01M roztoku kyseliny šťavelové. Naváží se s přesností ± 0.1 mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu dihydrátu kyseliny šťavelové blízka vypočtené navážce, rozpustí se v potřebném množství destilované vody a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Odměrná baňka se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z hodnoty skutečné navážky dihydrátu kyseliny šťavelové se vypočítá skutečná koncentrace připraveného odměrného roztoku:

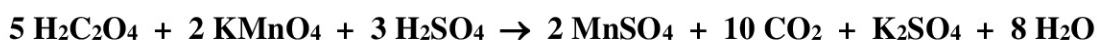
$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V$$

kde:

- $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - navážka primárního standardu dihydrátu kyseliny šťavelové [g],
 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - molární hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové [g/mol],
 V - objem připraveného odměrného roztoku [$100 \cdot 10^{-3}$ l],
 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - koncentrace kyseliny šťavelové v připraveném odměrném roztoku [mol/l].

2. Standardizace odměrného roztoku KMnO_4

Odměrný roztok KMnO_4 není stálý a jeho koncentrace se tedy musí stanovovat (kontrolovat) pomocí primárních standardů. Nejběžnější je standardizace pomocí kyseliny šťavelové podle rovnice:



Protože je roztok manganistanu intenzivně barevný a tudíž špatně průhledný (zvláště koncentrovanější roztoky), odečítá se výška hladiny v odměrných nádobách (v byretě) z horního okraje menisku kapaliny a ne, jak je tomu obvyklé u většiny roztoků, ze spodního okraje menisku.

Do čisté titrační nádoby (100ml kádinka) se odpipetuje 20 ml roztoku primárního standardu kyseliny šťavelové (připraveného v bodě 1), přidá se cca 20 ml destilované vody a okyselí se 2 ml 2M H_2SO_4 . Směs v titrační nádobce se zahřeje na vařiči na 80-90 °C (téměř k varu; teplotu odhadneme, teploměr není potřeba) a za horka se titruje odměrným roztokem KMnO_4 do trvale slabě růžového zbarvení. Z počátku probíhá reakce pomalu a může se stát, že se titrovaný roztok zbarví již první kapkou KMnO_4 , ale toto zbarvení není stálé a po čase zmizí. Titrace se musí provést přiměřeně rychle, aby titrovaný roztok během titrace příliš nevychladl. Proto se doporučuje provést první titraci velmi rychle, spotřebu při ní zjištěnou považovat za orientační a nezapočítávat ji do průměru.

Standardizace se provede 3x a z průměrné hodnoty spotřeby odměrného roztoku KMnO_4 se vypočítá jeho skutečná koncentrace:

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{A}$$

kde:

- $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - pipetovaný objem odměrného roztoku kyseliny šťavelové [20 ml],
 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - koncentrace odměrného roztoku kyseliny šťavelové vypočtená v bodě 1 [mol/l],
 A - průměrná spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 při standardizaci [ml],
 c_{KMnO_4} - koncentrace odměrného roztoku KMnO_4 [mol/l].

3. Vlastní stanovení obsahu kyseliny šťavelové ve vzorku

Zadaný roztok vzorku ve 100ml odměrné baňce se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Další postup je obdobný jako při standardizaci odměrného roztoku KMnO_4 . K titraci se odpipetuje 20 ml roztoku vzorku, zředí se na asi 40 ml, okyslí se 2 ml 2M H_2SO_4 , zahřeje na 80-90°C a titruje za horka do trvale slabě růžového zbarvení

Titrace vzorku se provede rovněž 3x a z průměrné hodnoty spotřeby odměrného roztoku KMnO_4 se vypočítá obsah kyseliny šťavelové ve vzorku:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{2} \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot B \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot f$$

kde:

- $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - obsah dihydrátu kyseliny šťavelové ve vzorku [mg],
 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - molární hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové [g/mol],
B - průměrná spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 při titraci vzorku [ml],
 c_{KMnO_4} - koncentrace odměrného roztoku KMnO_4 , vypočtená v bodě 2 [mol/l],
f - podílový faktor [100 ml / 20 ml = 5].

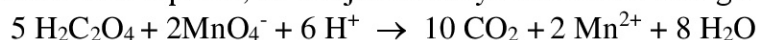
Výsledek analýzy se uvádí jako **mg** dihydrátu kyseliny šťavelové v analyzovaném vzorku.

Doplňkové příklady:

1. Vyčíslete tyto redox reakce (oxidace manganistanem a dvojchromanem ve vodném roztoku v kyselém prostředí) :

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq}) + \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
c) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe} (\text{aq}) + \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

2. Klasická metoda stanovení obsahu vápníku v krvi byla manganometrická: nejprve se Ca vysráží jako $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$, sraženina se po filtraci a promytí rozpustí v H_2SO_4 a uvolněná kyselina šťavelová, jejíž množství je ekvivalentní vysráženému CaC_2O_4 , tedy i stanovovanému vápníku, se titruje odměrným roztokem manganistanu:



10 ml vzorku krve pacienta bylo zředěno na 50 ml. Z tohoto zásobního roztoku vzorku byly odpipetovány dva alikvotní podíly 20 ml a v nich vysrážen Ca jako CaC_2O_4 . Odfiltrované a promyté sraženiny byly rozpuštěny roztokem H_2SO_4 a titrovány 0,0008M KMnO_4 , přičemž průměr spotřeb činil 1,25 ml. Vypočítejte koncentraci Ca^{2+} iontů v mg na 1 ml vzorku krve.

Nápověda k postupu výpočtu

- vypočítejte látkové množství kyseliny šťavelové, které je obsaženo v alikvotním podílu zásobního roztoku vzorku
- vypočítejte látkové množství kyseliny šťavelové, které je obsaženo v úplném zásobním roztoku vzorku
- látkové množství vápníku v zásobním roztoku vzorku je rovno vypočtenému látkovému množství kyseliny šťavelové

- vypočtené látkové množství vápníku obsaženého v zásobním roztoku vzorku odpovídá obsahu vápníku v 10 ml krve; přepočtete je na obsah v 1 ml krve a vyjádřete jako hmotnostní koncentraci, tj. v jednotkách mg/ml.

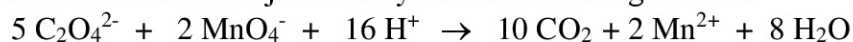
3. Vypočtete navážku šťavelanu železnatého, která odpovídá spotřebě 30 ml 0,04M KMnO₄. Šťavelan železnatý je manganistanem v kyselém prostředí (H₂SO₄) oxidován dle rovnice:



4. Při manganometrickém stanovení obsahu MnO₂ v rudě se postupuje takto: Navážka vzorku rudy se rozpustí v kyselině sírové a do roztoku se vnese stechiometrický přebytek šťavelanu sodného:



Množství šťavelanu se titruje odměrným roztokem manganistanu:



Vypočítejte obsah MnO₂ ve vzorku rudy, jejíž navážka činila 1,2345 g, hmotnost přidaného Na₂C₂O₄ 0,4567g a spotřeba 0,01998M KMnO₄ 25,0 ml.

5. Na obsah organických látek ve vodě se usuzuje i z tzv. chemické spotřeby kyslíku (CHSK). Hodnota CHSK se udává v mg kyslíku, odpovídající potřebnému množství oxidačního činidla, které se musí vynaložit na oxidaci organických látek obsažených v 1 litru analyzované vody. Stanovení CHSK představuje typický skupinový test. Podle původní metody (Kubel), která se dnes již používá jen pro analýzu pitných a povrchových vod s nízkým obsahem organických látek, se vzorek vody smíšený se zředěným roztokem KMnO₄ vaří v prostředí H₂SO₄ po dobu 10 minut a nespotřebovaný manganistan se stanovuje odměrným způsobem.

a) Vypočítejte hodnotu CHSK_{Mn}(mgO₂/l) v případě, že ke 100 ml vzorku pitné vody bylo přidáno 25 ml 0,002460M KMnO₄ a při titraci jeho nespotřebovaného množství činidla činila spotřeba 0,01390M (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 20,1 ml.

b) Vypočítejte CHSK_{Mn} v případě, že k 100 ml vzorku povrchové vody bylo přidáno 50 ml roztoku KMnO₄ a spotřeba 0,01390M (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ při zpětné titraci nespotřebovaného manganistanu činila 40,1 ml. Ke ztitrování 50 ml používaného manganistanu je zapotřebí 48,2 ml 0,01390M (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ (takovéto titrace se často v praxi označují jako slepý pokus).

6. Vyčíslíte rovnici oxidace manganistanem v kyselém prostředí:

a) tetraoxalátu draselného (KHC₂O₄.H₂C₂O₄.2H₂O)

b) fenolu

c) sulfidu arsenitého

d) šťavelanu železnatého

e) thiosíranu sodného

f) alkalického halogenidu

7. Napište podrobné a srozumitelné odvození všech vzorců pro výpočty, které jsou uvedeny v pracovním postupu k této laboratorní úloze.

8. Vypočítejte a popište, jak z běžně dostupných chemikálií připravit roztoky uvedených koncentrací používané v této úloze, které byly předem připravené personálem laboratoře a byly k dispozici na pracovním stole (viz kapitola Chemikálie a činidla v tomto návodu).