

MANGANOMETRIE

Princip metody:

Manganometrické titrace patří mezi titrace založené na oxidačně redukčních reakcích. Titračním činidlem je oxidovadlo, řadíme je tedy do skupiny titrací oxidimetrických. Jsou založeny na oxidačních vlastnostech manganistanu draselného jak v kyselém, tak v neutrálním prostředí (příp. i alkalickém). V kyselém prostředí, nejčastěji za přítomnosti kyseliny sírové, působí ionty MnO_4^- jako velmi silné oxidovadlo, přičemž se redukují na ionty manganaté podle rovnice:



Výhodou manganometrických titrací je skutečnost, že se díky intenzivnímu purpurovému zbarvení roztoků KMnO_4 obejdeme bez indikátoru. První nadbytečná kapka titrantu po dosažení bodu ekvivalence se projeví růžovým zbarvením titrovaného roztoku. S barevností koncentrovanějších odměrných roztoků manganistanu je spojena ještě jedna zvláštnost, a to ta, že při odečítání spotřeby v byretě odečítáme horní meniskus (spodní kvůli intenzivnímu zbarvení činidla nelze odečítat).

Jako základní látky se pro standardizaci roztoků KMnO_4 používají dihydrát kyseliny šťavelové (oxalové) $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oxid arsenitý As_2O_3 a hexahydrát síranu železnatoamonného $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrova sůl).

Poznámka: Instrumentálně lze průběh redoxních titrací sledovat např. potenciometricky s platinovou měrnou elektrodou.

1. Příprava 0,02 M KMnO_4

Princip: Manganistan draselný ani v čistotě p.a. nesplňuje požadavky kladené na základní látky. Jednak obsahuje nečistoty, které ve vodných roztocích snadno oxiduje, jednak je nestálý, zejména na světle. V obou případech se redukuje na oxid manganičitý, který se vylučuje z roztoku ve formě hnědočerné sraženiny. Odměrné roztoky proto připravujeme jako přibližné a jejich koncentraci stanovujeme standardizací. Při delším přechovávání (zásadně v tmavých skleněných lahvích případně ještě obalených hliníkovou folií) je třeba standardizaci

občas opakovat, i když stárnutím se roztok manganistanu stabilizuje. Vyloučený oxid manganičitý je vhodné odfiltrovat přes skleněnou fritu.

Postup: Přibližně navážíme vypočtené množství KMnO_4 , rozpustíme v destilované vodě a přibližně doplníme na objem, pro který byla navážka vypočtena. Tento roztok je nutno nechat týden stát (nejlépe v tmavé lahvi a za nepřístupu světla). Po této době se koncentrace KMnO_4 již příliš nemění a roztok po odfiltrování oxidu manganičitého je možno standardizovat.

Vzhledem k časové náročnosti tohoto postupu dostáváte roztok již připravený. Roztok v zásobní láhvi může mít proměnné složení, na dně mohou případně ležet nerozpustné oxidy manganu. Proto nejdříve roztok v láhvi opatrně ale důkladně promícháme a před prvním odlitím jej necháme aspoň 2 minuty stát v klidu.

$$M(\text{KMnO}_4) = 158,0 \text{ g/mol}$$

2. Standardizace odměrného roztoku KMnO_4

Princip: Roztok KMnO_4 standardizujeme na kyselinu šťavelovou (oxalovou). Princip standardizace vystihuje rovnice:



Titrace se provádí v silně kyselém prostředí kyseliny sírové. Ionty Mn^{2+} , které v průběhu titrace vznikají, působí jako autokatalyzátor (tzn. že výrazně urychlují průběh reakce). Po prvních přídavcích odměrného roztoku KMnO_4 se roztok odbarvuje pomalu a jako meziproduct vznikají hnědé oxidy Mn^{III} a Mn^{IV} . Aby reakce z počátku vůbec probíhala, je nutno roztok zahřát až téměř k varu. Po vzniku dostatečného množství Mn^{2+} je odbarvování roztoku okamžité.

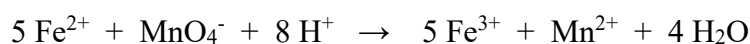
Postup: Na analytických vahách navážíme diferenčně s analytickou přesností (tj. na desetiny mg) dihydrát kyseliny šťavelové v množství odpovídajícím spotřebě 15 ml odměrného roztoku KMnO_4 . Navážku převedeme přímo do titrační baňky, rozpustíme v přiměřeném množství destilované vody, okyselíme přidávkem 5 ml 2 M H_2SO_4 (v odměrném válci) a zahřejeme přibližně na 80 °C. Horký roztok titrujeme odměrným roztokem manganistanu do prvního stálého růžového zbarvení (tj. do zbarvení, které vydrží alespoň 10 sekund). Zpočátku titrujeme zvolna a vyčkáváme na odbarvení titrovaného roztoku. Teprve při okamžitém odbarvování přidávaného titrantu (kdy je již v titrovaném roztoku dostatečně velká koncentrace Mn^{2+}) můžeme titraci urychlit.

V okolí bodu ekvivalence dotitrujeme opatrně po kapkách. Po celou dobu titrace musí být roztok horký. Titraci provádíme alespoň 3x, průměrnou spotřebu dále použijeme v naznačených výpočtech! Správnou koncentraci odměrného roztoku KMnO_4 vypočteme na čtyři platné číslice.

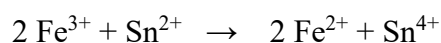
$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07 \text{ g/mol}$$

3. Stanovení železa

Princip: Stanovení vystihuje rovnice:



Předložené vzorky železnatých solí obsahují vždy i ionty železité, které musíme před vlastním titračním stanovením zredukovat na Fe^{2+} . Toho dosáhneme přidáním chloridu cínatého:



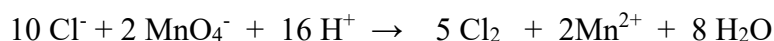
Přebytečný chlorid cínatý by rušil při stanovení (rovněž by se oxidoval), a proto jej zoxidujeme chloridem rtuťnatým, opět přidaným v nadbytku:



Rtuťnaté ionty nebudou oxidovat Fe^{2+} (ačkoliv by tomu nasvědčovalo porovnání oxidačně redukčních potenciálů $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$), protože jsou přidávány v podobě velmi málo disociovaného HgCl_2 ($\log \beta(\text{HgCl}_2) = 13,22$). Vznikající Hg_2Cl_2 je velmi málo rozpustná sraženina ($\text{pK}_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-) = 17,9$), která se již manganistanem prakticky neoxiduje.

Poznámka: Kvantitativní vyjádření naznačeného mechanismu působení jednotlivých činidel je velmi obtížné, protože se jedná o složitou soustavu, ve které se uplatňuje mj. i řada komplexotvorných rovnováh.

Chloridové ionty ruší stanovení, protože ionty železa usnadňují jejich oxidaci manganistanem na elementární chlor:



Tuto nežádoucí reakci eliminujeme tím, že do titrovaného roztoku přidáváme směs síranu manganatého, kyseliny sírové a kyseliny fosforečné ve formě tzv. Reinhardt-Zimmermannova roztoku (67 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 200 ml H_3PO_4 hustoty 1,3 g/ml a 130 ml koncentrované H_2SO_4 v 1000 ml roztoku). Jednotlivé složky tohoto roztoku mají tuto funkci: ionty Mn^{2+} působí katalyticky a zabraňují oxidaci Cl^- iontů na chlor, kyselina fosforečná váže vznikající železité ionty do bezbarvého komplexu $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ ($\log \beta = 9,4$) a kyselina sírová upravuje pH roztoku na hodnotu vhodnou pro oxidaci iontů Fe^{2+} .

Postup: Vzorek v 50 ml odměrné baňce doplníme po značku destilovanou vodou a řádně promícháme. Do titrační baňky odpipetujeme 10,00 ml vzorku a přidáme maximálně kapku 5 % SnCl_2 (stačí jedna kapka, neboť ve vzorku jsou přítomny jen stopy Fe^{3+}). Přebytek SnCl_2 odstraníme přidáním 0,5 ml 10% roztoku HgCl_2 , který vyvolá opalescenci, resp. se vyloučí trocha bílé sraženiny (pokud je sraženina šedá až černá je nutné začít znovu a přidat menší množství SnCl_2). Poté přidáme válečkem 10 ml Reinhardt-Zimmermannova roztoku, zředíme destilovanou vodou na vhodný objem a titrujeme standardizovaným odměrným roztokem KMnO_4 do prvního růžového zbarvení. Titraci provádíme alespoň 3x, průměrnou spotřebu dále použijeme v naznačených výpočtech! Při výpočtu obsahu železa ve vzorku vycházíme z titrační stechiometrie vyplývající z výše uvedené reakce. Výsledek se udává v mg Fe^{2+} ve 100 ml roztoku.

Upozornění: Roztoky obsahující rtuť vyléváme do vyhrazené odpadní nádoby.

JODOMETRIE

Princip metody: Základem jodometrických stanovení je ideálně reverzibilní reakce:



Vratnost uvedených reakcí je důvodem jak pro využití odměrného roztoku jodu jako oxidimetrického titračního činidla pro stanovení snadno oxidovatelných látek, tak pro využití jodidu draselného jako redukovadla (v kyselém prostředí) ke stanovení látek snadno redukovatelných. V tomto druhém případě přidáme k roztoku nadbytek jodidu a množství vyloučeného jodu zjišťujeme titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného. Ten se jodem oxiduje na tetrathionan podle rovnice:



Specifickým indikátorem jodometrických titrací je škrobový maz, který se jodem za přítomnosti jodidu zbarvuje modře až modrofialově.

Ani jod ani thiosíran nejsou základní látky. Ke standardizaci roztoku thiosíranu lze použít jako základní látku dichroman draselný, roztok jodu lze standardizovat odměrným roztokem thiosíranu nebo pomocí oxidu arsenitého.

I. Příprava 250 ml 0,1 M Na₂S₂O₃

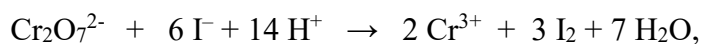
Princip: K přípravě roztoku se používá komerční preparát, kterým je obvykle pentahydrát soli. Protože se ve vodném roztoku i při nepatrném okyselení snadno rozkládá za vzniku zákalu elementární síry, stabilizují se roztoky thiosíranu alkalizací uhličitanem sodným. Mikrobiálnímu napadení, kterému může roztok podlehnout při delším skladování, lze zabránit přidávkem kapky chloroformu.

Postup: Vypočtené množství $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ navážíme na předvážkách, rozpustíme v malém objemu destilované vody, do které jsme předem přidali asi 0,5 g pevného uhličitanu sodného, převedeme do odměrné baňky, doplníme na objem 250 ml a dobře promícháme.

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ g/mol}$$

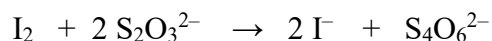
2. Standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Princip: Základní látkou pro standardizaci odměrného roztoku thiosíranu je dichroman draselný. Ten nejprve převedeme přidávkem velkého nadbytku jodidu na odpovídající množství jodu:



neboť dichroman je silné oxidační činidlo, které by při přímé titraci oxidovalo thiosíran až na síran. Aby reakce proběhla kvantitativně, je nutno roztok okyselit, protože redoxpotenciál dichromanu závisí na pH (klesá přibližně o 140 mV při vzestupu pH o jednotku).

Vzniklý I_2 titrujeme thiosíranem na škrobový maz:



Z uvedených schémat je patrné, že se jedná o nepřímou titraci.

Postup: Na analytických vahách s přesností na desetiny mg navážíme diferenčně dichroman draselný v množství blízkém teoretickému výpočtu (na předpokládanou spotřebu 15 ml), převedeme do titrační baňky, zředíme přiměřeným objemem destilované vody, odměrným válečkem (nebo odhadem) opatrně přilejeme 3 až 5 ml 2 M H_2SO_4 , přidáme asi 1 g pevného jodidu draselného a zamícháme. Po chvíli titrujeme žlutohnědě zbarvený roztok odměrným roztokem thiosíranu do slabě nažloutlého odstínu. Pak přidáme několik ml škrobového mazu (roztok zmodrá, pokud jsme v předchozí titraci nepřetitulovali bod ekvivalence) a dotitrujeme do slabě modrozeleného odstínu roztoku vzniklé chromité soli. Titraci provádíme alespoň 3x, průměrnou spotřebu dále použijeme v naznačených výpočtech!

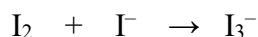
Správnou koncentraci odměrného roztoku vypočteme z navážky standardu, spotřeby titrantu a titrační stechiometrie.

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2 \text{ g/mol}$$

Poznámka: Pokud necháme dotitrovaný roztok delší dobu stát, opět zmodrá v důsledku oxidace jodidu vzdušným kyslíkem.

2. Příprava 0,05 M roztoku jodu

Princip: Elementární jod je ve vodě málo rozpustný (asi 0,3 g I₂ v litru vody) a nelze z něj připravit dostatečně koncentrované odměrné roztoky. Podstatně rozpustnější je trijodid I₃⁻ (resp. izopolyanionty jodu - jejich rozpustnost je až desítky procent jodu v roztoku), který vzniká reakcí jodu s jodidem a který reaguje z hlediska jodometrie v podstatě stejně jako samotný jod, neboť jejich standardní redoxpotenciály jsou téměř totožné:



Ale i v tomto případě je rozpouštění jodu obtížné. Postupuje se tak, že navážka jodu se přidá k ovlhčenému jodidu, směs se důkladně rozetře v třecí misce a vylouží vodou. K nerozpuštěnému zbytku jodu se přidá další podíl jodidu a celý postup se opakuje až do úplného rozpuštění jodu. (Jodidu je ve výsledném roztoku hmotnostně aspoň třikrát více než jodu.)

Postup: Vzhledem k pracnosti a časové náročnosti přípravy je odměrný roztok jodu k dispozici již připravený.

Roztok v zásobní láhvi může mít proměnné složení, na dně může případně ležet nerozpuštěný jod. Proto nejdříve roztok v láhvi opatrně ale důkladně promícháme a před prvním odlitím jej necháme 2 minuty stát v klidu.

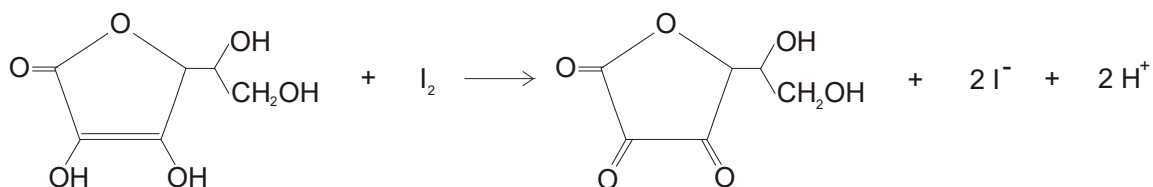
3. Standardizace roztoku jodu

Princip: Vhodnou základní látkou pro standardizaci odměrného roztoku jodu je např. oxid arsenitý. V našem případě ale použijeme ke stejnému účelu již standardizovaný roztok thiosíranu o koncentraci přibližně 0,1 mol/l.

Postup: Vzhledem k tomu, že roztok jodu bychom neměli pipetovat je vhodné pracovat se dvěma byretami - v jedné mít roztok thiosíranu a ve druhé roztok jodu. Do titrační baňky odměříme z byrety přesně **10,00** ml roztoku jodu, zředíme přiměřeně destilovanou vodou, okyselíme přidávkem 5 ml HCl (1:4) (válečkem) a titrujeme standardizovaným roztokem thiosíranu do světležluté barvy. Pak přidáme 5 ml škrobového mazu a modrý roztok opatrně a za intenzivního míchání dotitrujeme do odbarvení. Titraci provádíme alespoň 3x, ze znalosti průměrné spotřeby a známé koncentrace odměrného roztoku thiosíranu vypočteme koncentraci roztoku jodu.

4. Stanovení kyseliny askorbové

Princip: Kyselinu askorbovou lze v kyselém prostředí (které zajišťuje její relativní odolnost proti oxidaci vzdušným kyslíkem) oxidovat jodem na kyselinu dehydroaskorbovou:



Postup: Z doplněného a řádně promíchaného roztoku vzorku v 50 ml odměrné baňce odpipetujeme **10,00** ml do titrační baňky. Zředíme přiměřeně destilovanou vodou, přidáme válečkem 5 ml 2 M H₂SO₄ a 5 ml škrobového mazu a titrujeme odměrným roztokem jodu. Reakce kyseliny askorbové s jodem je relativně pomalá, proto musíme

zvláště ke konci titrace roztokem intenzivně míchat a dotitrovávat do modrého zbarvení, které vydrží aspoň několik desítek vteřin. Titraci provádíme alespoň 3x, průměrnou spotřebu dále použijeme v naznačených výpočtech!

Výsledek se udává v mg kyseliny askorbové ve 100 ml roztoku.

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,13 \text{ g/mol}$$

Otázky k cvičení:

1. Popiš princip manganometrie a jodometrie! Popiš princip prováděných úloh.
2. Popiš časový harmonogram prováděných úloh s přibližnou časovou dotací jednotlivých úloh.
3. Kolik dihydrátu kyseliny šťavelové je třeba navážít ke standardizaci roztoku KMnO_4 dle návodu?
4. Jak připravíš 250 ml 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ z pevného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (naznač výpočet i postup!)? Proč je třeba do tohoto roztoku přidat uhličitan sodný (v případě, že připravujeme odměrný roztok)?
5. Popiš standardizaci $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dichromanem draselným. Kolik je ho dle uvedeného postupu třeba navážít? Jsou možné i jiné způsoby standardizace této látky?