# 12. M A N G A N O M E T R I E

**Princip TITRACE ZALOŽENÉ NA OXIDAČNĚ - REDUKČNÍCH REAKCÍCH**

*Potenciometrické metody určování koncentrace (aktivity) iontů v roztoku jsou založeny na měření elektromotorického napětí EMN (tj. rozdílu potenciálů elektrod EMN = Eind - Eref v bezproudovém stavu) vhodně sestaveného galvanického článku. Článek je sestaven z měrné (indikační) a srovnávací (referentní) elektrody. Počátek potenciálové osy (tj. nula) je dán konstantním a známým potenciálem referentní elektrody, a proto podle konvence můžeme položit Eref = 0, tj. měřené EMN se rovná přímo Eind. Hodnota potenciálu potom musí být vždy označena typem referentní elektrody, na kterou je uváděný potenciál vztažen (např. E = + 56 mV [SCE], kde SCE je mezinárodní zkratka pro nasycenou kalomelovou elektrodu (tj. saturated calomel electrod). Při známé hodnotě potenciálu referentní elektrody lze tyto potenciály snadno přepočítat na standardní vodíkovou stupnici.*

*Indikační redoxní elektroda je tvořená indiferentním kovem (např. platina), který je ponořen do roztoku obsahujícího oxidovanou a redukovanou formu redoxního systému, její potenciál je určován poměrem koncentrací oxidované (Ox) a redukované (Red) formy daného redoxního páru podle upraveného* ***Nernst-Petersova vztahu****:*

**** pro 25 °C

*kde: Ef je formální potenciál pro redoxní pár Ox/Red,*

 *[Ox] a [Red] jsou rovnovážné koncentrace obou forem příslušného redoxního páru,*

 *n je počet elektronů, vyměněných v průběhu reakce Ox ↔ Red.*

*Jako druhá elektroda článku je použita referentní elektrodu kalomelová (tj. elektroda druhého druhu), kterou tvoří kov pokrytý vrstvičkou své málo rozpustné soli a ponořený v roztoku aniontů této soli.*

*Elektronickým multimetrem (tj. voltmetrem s vysokým vstupním odporem) je měřeno bezproudově elektromotorické napětí EMN (≡ Eind) mezi platinovou a kalomelovou elektrodou, jehož změny v průběhu titrace jsou závislé na změnách poměru [Ox]/[Red], tj. poměru koncentrací oxidované a redukované formy titrované látky před ekvivalenčním bodem titrace nebo oxidované a redukované formy titračního činidla za ekvivalenčním bodem titrace.*

*Typickou redoxní titrační křivku jako závislost potenciálu Eind na objemu přidávaného titračního činidla V(KMnO4) znázorňuje obr. 12.1. Inflexní bod ve strmé části křivky je prakticky shodný s ekvivalenčním bodem Vekv.*

 E (mV)

V (ml)

Vekv

*d*

*d*

*Obr. 12.1: Titrační křivka*

**Určování ekvivalenčního bodu potenciometrické titrace**

*Bod ekvivalence lze zjistit graficky metodou tří rovnoběžek (viz obr. 12.1) nebo početní metodou.*

**Grafické vyhodnocení**

Z tabulky v Excelu sestrojit graf – titrační křivku. Do grafu vynést závislost měřeného napětí E na objemu přidávaného titračního činidla V(KMnO4).

Grafické určení bodu ekvivalence provést proložením dvou rovnoběžek, které se dotýkají potenciometrické křivky v místech maximálního zakřivení před a za ekvivalencí, rozpůlením vzdálenosti mezi nimi, proložením třetí rovnoběžky získaným středem a určením průsečíku této třetí rovnoběžky s titrační křivkou. Z titrační křivky odečíst dále hodnoty potenciálů E1 aE2 v bodech:

1. při spotřebě odměrného roztoku odpovídající polovině spotřeby v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem titrované sloučeniny, tj. platí [Ox] = [Red]). Tento potenciál (označme ho jako E1), který je vztažený na potenciál referentní kalomelové elektrody ESCE = +241 mV (ve standardní vodíkové stupnici), přepočítat na formální potenciál Ef titrovaného redoxního páru následovně: E1 + 241 [mV].
2. při dvojnásobné spotřebě odměrného roztoku než v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem odměrného činidla, tj. platí [MnO4−] = [Mn2+]). Naměřený potenciál E2, zvětšený o 241 mV odpovídá formálnímu potenciálu činidla Ef’(MnO4−/Mn2+) pro použité prostředí (tj. pH, iontovou sílu, složení roztoku).

**Početní metody určování inflexního bodu titrační křivky**

Inflexní bod titrační křivky stanovit přesně pomocí druhé diference, tj. hledat maximální hodnotu směrnice titrační křivky ΔE/ΔV, příslušející největšímu sklonu titrační křivky v inflexním bodě.

Z naměřených hodnot sestavit tabulku:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V (0,002M KMnO4) | ΔV | E | ΔE | ΔE/ΔV | (ΔE)2 |
| ml | ml | mV | mV | mV/ml | mV |

Závislost ((ΔE2/ΔV)2 = f(V) nabývá v inflexním bodě nulové hodnoty. Spotřebu Vekv odpovídající této nulové hodnotě lze vypočítat s použitím poslední kladné a prvé záporné hodnoty 2. diference podle vztahu:



*kde: Vekv* je objem činidla v ml odpovídající inflexnímu bodu titrační křivky,

*V+* je objem činidla v ml odpovídající poslední kladné 2. Diferenci napětí E2,

*ΔV* je konstantní přídavek činidla v ml, který se přidává v oblasti ekvivalenčního bodu,

*ΔE2*+ a *ΔE2-*jsouposlední kladná a první záporná 2. diference E.

Aplikace shora uvedeného postupu je zřejmá z následující tabulky:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V (0,002 M KMnO4) | ΔV  | E | ΔE | ΔE/ΔV | ΔE2 |
| ml | ml | mV | mV | mV/ml | mV |
| 10,0 |  | 551 |  |  |  |
|  | 0,1 |  | 15 | 150 |  |
| 10,1 |  | 566 |  |  | 17 |
|  | 0,1 |  | 32 | 320 |  |
| **10.2** |  | 598 |  |  | **312** |
|  | 0,1 |  | 344 | 3440 |  |
| 10,3 |  | 942 |  |  | **-308** |
|  | 0,1 |  | 36 | 360 |  |
| 10,4 |  | 978 |  |  | -4 |
|  | 0,1 |  | 17 | 170 |  |
| 10,5 |  | 995 |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |



Dosazením do uvedeného vzorce lze početně určit Vekv.:

**12.1. Standardizace 0,002 M KMnO4 na hexakyanoželeznatan tetradraselný**

*Odměrný roztok KMnO4 není stálý, zvolna se rozkládá na kyslík a oxid manganičitý, který katalyzuje další rozklad manganistanu. Přesnou koncentraci KMnO4 neboli titr odměrného roztoku stanovíme titrací na tzv. primární standard. Jako primární standard použijeme trihydrát hexakyanoželeznatanu draselného.*

*Roztok hexakyanoželeznatanu se titruje odměrným roztokem KMnO4 v prostředí zředěné H2SO4. Při potenciometrickém stanovení je naměřen potenciálový skok z oblasti, definované formálním potenciálem Ef pro soustavu Fe(CN)63-/Fe(CN)64- (Ef= +0,67 V) do oblasti potenciálu soustavy MnO4-/Mn2+ (E0 = +1,51 V).*

*Původně nažloutlý roztok se v průběhu titrace barví do žlutozelena (patrně vznikem stopových množství berlínské modři pozvolným rozkladem méně stálé kyseliny hexakyanoželeznaté).Oxidace hexakyanoželeznatého aniontu na hexakyanoželezitanový probíhá velmi snadno, potenciál se ustaluje rychle, v blízkosti ekvivalenčního bodu je ustalování potenciálu pomalejší, je třeba vyčkat 1 – 5 minut do odečtení potenciálu. Zatímco redoxní pár primárního standardu se chová reverzibilně, elektrodový děj Fe(CN)64- ↔ Fe(CN)63- je zcela vratný a jeho potenciál se ustaluje rychle. Reverzibilita elektrodového děje činidla je jen zdánlivá, reakce MnO4- → Mn2+ je zcela nevratná a zpětnou oxidaci zastupuje reakce Mn2+ → Mn3+ při Ef = +1,5 V. Tato skutečnost zapříčiňuje pomalejší ustalování potenciálu za bodem ekvivalence a průběh titrační křivky v této oblasti neodpovídá přesně teoretickému. Bod ekvivalence není totožný s bodem inflexe křivky, při velké strmosti titrační křivky v blízkosti bodu ekvivalence je však tato chyba zanedbatelná.*



$$5 Fe\left(CN\right)\_{6}^{4-}+MnO\_{4}^{-}+8 H^{+}\rightarrow 5 Fe\left(CN\right)\_{6}^{3+}+Mn^{2+}+4 H\_{2}O$$

$MnO\_{4}^{-}+8 H^{+}+5 e^{-}\rightarrow Mn^{2+}+4 H\_{2}O$ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

1 mol KMnO4  ≈ 5 mol Fe(CN)64- M(K4[Fe(CN)6]⋅3 H2O) = 422,408 g/mol

 1 ml 0,002 M KMnO4 = 0,002 mmol KMnO4 ≈ 0,01 mmol Fe(CN)64- = 4,224 mg K4[Fe(CN)6]⋅3 H2O

**Titrace**

Navážit přibližně 0,4 g K4Fe(CN)6⋅3H2O s přesností na 0,1 mg. Navážku převést kvantitativně do odměrné baňky na 100 ml a po rozpuštění doplnit destilovanou vodou po rysku.

Do vysoké kádinky na 150 ml vložit míchadélko, napipetovat 10,00 ml roztoku standardu, přidat 70 ml destilované vody (odměrným válcem) a 20 ml 4M H2SO4 (odměrným válcem). Kádinku postavit na magnetickou míchačku a do roztoku ponořit elektrody opláchnuté destilovanou vodou.

Takto připravený roztok titrovat odměrným roztokem 0,002 M KMnO4. Na začátku titrace lze pozorovat posun potenciálu směrem k nižším hodnotám. To je způsobeno nepřítomností oxidované formy stanovované látky (podle Nernst-Petersovy rovnice by měl být potenciál teoreticky -∞). Proto je vhodné odečítat potenciál až od přídavku 1 ml odměrného roztoku, kdy se už potenciál ustaluje rychle, příp. počkat se začátkem titrace cca 5 min (roztok dostatečně promíchat).

Při první tzv. orientační titraci přidávat odměrné činidlo ke vzorku po 1 ml pro rychlé a efektivní určení oblasti potenciálového skoku. Při druhé (příp. třetí) titraci přidat odměrné činidlo v okolí inflexního bodu titrační křivky (± 1,0 ml) po 0,1 ml. Po každém přídavku odměrného roztoku ke vzorku vždy odečíst hodnotu napětí mezi platinovou a kalomelovou elektrodou na multimetru ve voltovém rozsahu na 3 desetinná místa. Titraci ukončit po přídavku dvojnásobného množství odměrného roztoku KMnO4, které odpovídá Vekv.

Stanovit inflexní bod. Při více paralelních titracích vypočítat průměrnou hodnotu cKMnO4.

* *stanovení provádět s využitím programu LabView, jednotky jsou nastaveny ve V (ne v mV)*
* *POZOR - nezapomínat na přepínání dávkovaného množství v oblasti inflexního bodu při dávkování 0,02M KMnO4 (po 1 ml, po 0,1 ml)*
* *před ukončením měření, vždy nejprve uložit naměřené hodnoty – je nutné přepsat cestu k uložení výsledků*

**Výpočet přesné koncentrace 0,002 M KMnO4** *:*

*kde*: *cKMnO4* je koncentrace KMnO4 v mol/l,

*mK4Fe(CN)6⋅3H2O* je navážka trihydrátu hexakyanoželeznatanu tetradraselného v mg,

*MK4Fe(CN)6⋅3H2O* je molární hmotnost tohoto standardu v g/mol,

*Vpip* je pipetovaný objem standardního roztoku v ml,

*V0* je objem odměrné baňky v ml,

*Vekv* je objem odměrného roztoku KMnO4 v bodě ekvivalence v ml.

**12.2. Potenciometrické stanovení Fe2+ v neznámém vzorku**

*Roztok železnaté soli se titruje odměrným roztokem KMnO4 v prostředí zředěné H2SO4. Při potenciometrickém stanovení je naměřen potenciálový skok z oblasti, definované standardním potenciálem pro soustavu Fe3+/Fe2+  (Eo = 0,770 V) do oblasti potenciálu soustavy MnO4-/Mn2+ (Eo = 1,51 V). Redoxní pár Fe3+/Fe2+  se chová zcela reverzibilně (stejně jako jeho hexakyanokomplexy), chování redoxního páru činidla bylo popsáno v kap. 12.1. Průběh titrační křivky znázorňuje obr. 12.1.*

*Konec titrace lze kontrolovat i vizuálně, je indikován růžovým zbarvením roztoku při prvním přebytku MnO4-. Vizuální indikace je však zatížena titrační chybou, která bude tím menší, čím menší přebytek MnO4- budeme pozorovat při odečítání Vekv*

Grafické určení bodu ekvivalence provést proložením dvou rovnoběžek, které se dotýkají potenciometrické křivky v místech maximálního zakřivení před a za ekvivalencí, rozpůlením vzdálenosti mezi nimi, proložením třetí rovnoběžky získaným středem a určením průsečíku této třetí rovnoběžky s titrační křivkou. Z titrační křivky odečíst dále hodnoty potenciálů E1 aE2 v bodech:

1. při spotřebě odměrného roztoku odpovídající polovině spotřeby v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem titrované sloučeniny, tj. platí [Ox] = [Red]). Tento potenciál (označme ho jako E1), který je vztažený na potenciál referentní kalomelové elektrody ESCE = +241 mV (ve standardní vodíkové stupnici), přepočítat na formální potenciál Ef titrovaného redoxního páru následovně: E1 + 241 [mV].
2. při dvojnásobné spotřebě odměrného roztoku než v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem odměrného činidla, tj. platí [MnO4−] = [Mn2+]). Naměřený potenciál E2, zvětšený o 241 mV odpovídá formálnímu potenciálu činidla Ef’(MnO4−/Mn2+) pro použité prostředí (tj. pH, iontovou sílu, složení roztoku).

**Početní metody určování inflexního bodu titrační křivky**

**Stechiometrie:**

1 mol MnO4- ≈ 5 mol Fe2+ M(Fe) = 55,847 g/mol

1 ml 0,002 M MnO4 - = 0,002 mmol MnO4-≈ 0,01 mmol Fe2+  = 0,558 mg Fe2+

**Titrace**

Vzorek v odměrné baňce doplnit po značku destilovanou vodou.

Do kádinky na 150 ml vložit míchadélko, napipetovat 10,00 ml vzorku, přidat 70 ml destilované vody (odměrným válcem) a 20 ml 4 M H2SO4 (odměrným válcem). Kádinku postavit na míchačku a do roztoku ponořit elektrody opláchnuté destilovanou vodou. Stanovovaný roztok titrovat odměrným roztokem 0,002 M KMnO4.

Při první tzv. orientační titraci přidávat odměrné činidlo ke vzorku po 1 ml pro rychlé a efektivní určení oblasti potenciálového skoku. Při druhé (příp. třetí) titraci přidat odměrné činidlo v okolí inflexního bodu titrační křivky (± 1,0 ml) po 0,1 ml. Po každém přídavku odměrného roztoku ke vzorku vždy odečíst hodnotu napětí mezi platinovou a kalomelovou elektrodou na multimetru ve voltovém rozsahu na 3 desetinná místa. Titraci ukončit po přídavku dvojnásobného množství odměrného roztoku KMnO4, které odpovídá Vekv. Z titrační křivky určit Vekv

**12.2.1. Výpočet obsahu Fe2+ ve vzorku:**

 

*kde: mFe* je hmotnost Fe2+ v mg,

*M(Fe)* je molární hmotnost Fe v g/mol,

*cKMnO4* je koncentrace KMnO4 v mol/l,

*Vekv*  je objem KMnO4 v bodě ekvivalence (příp. průměr z více titrací) v ml,

*V0* je objem odměrné baňky s Fe2+ v ml,

*Vpip* je objem roztoku Fe2+ pipetovaný do kádinky k titraci v ml.

**12.3. Určení formálních potenciálů**

Z titrační křivky je potřeba určit nejenom Vekv, ale také odečíst formální potenciály obou redoxních párů.

Redoxní potenciály jsou objektivní mírou oxidační, příp. redukční účinnosti (schopnosti) oxidovadel či redukovadel.

*Roztok hexakyanoželeznatanu se titruje odměrným roztokem KMnO4 v prostředí zředěné H2SO4.*

*Při potenciometrickém stanovení je naměřen potenciálový skok z oblasti, definované formálním potenciálem Ef pro soustavu Fe(CN)63-/Fe(CN)64- (Ef= +0,67 V) do oblasti potenciálu soustavy MnO4-/Mn2+ (E0 = +1,51 V).*

*Roztok železnaté soli se titruje odměrným roztokem KMnO4 v prostředí zředěné H2SO4.*

*Při potenciometrickém stanovení je naměřen potenciálový skok z oblasti, definované standardním potenciálem pro soustavu Fe3+/Fe2+  (Eo = 0,770 V) do oblasti potenciálu soustavy MnO4-/Mn2+ (Eo = 1,51 V).*

Z titrační křivky odečíst dále hodnoty potenciálů E1 a E2 v bodech:

1. při spotřebě odměrného roztoku, který odpovídá polovině spotřeby v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem titrované sloučeniny), platí [Ox] = [Red]. Tento potenciál (E1), který je vztažený na potenciál referentní kalomelové elektrody ESCE = +241 mV (ve standardní vodíkové stupnici), je nutné přepočítat na formální potenciál Ef titrovaného redoxního páru následovně: E1 + 241 [mV].
2. při dvojnásobné spotřebě odměrného roztoku než v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem odměrného činidla, tj. platí [MnO4−] = [Mn2+]). Naměřený potenciál E2, zvětšený o 241 mV odpovídá formálnímu potenciálu činidla Ef’(MnO4−/Mn2+) pro použité prostředí (tj. pH, iontovou sílu, složení roztoku).

**12.4. Vyhodnocení redoxní potenciometrické titrace**

Při vyhodnocení stanovení Fe2+ v neznámém vzorku v protokolu uvést:

1. **Koncentraci odměrného roztoku KMnO4 stanovenou graficky i početně.**
2. **Hmotnost Fe2+ v neznámém vzorku v mg zaokrouhlenou na platný počet míst.**
3. **Odečtené formální potenciály obou redoxních párů z titrační křivky pro stanovení Fe2+.**
4. **Srovnání grafické a početní metody určování inflexního bodu při potenciometrickém stanovení Fe2+.**
5. **Zdůvodnění možného chybného stanovení, zhodnocení příp. problémů během měření.**