

12. MANGANOMETRIE

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 $EMN = E_{ind} - E_{ref}$ 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 $E_{ref} = 0$, tj. měřené EMN se rovná přímo E_{ind} . Hodnota potenciálu potom musí být vždy označena typem referentní elektrody, na kterou je uváděný potenciál vztažen (např. $E = +56 \text{ mV [SCE]}$, kde SCE je mezinárodní zkratka pro nasycenou kalomelovou elektrodu (tj. saturated calomel electrode). Při známé hodnotě potenciálu referentní elektrody lze tyto potenciály snadno přepočítat na standardní vodíkovou stupnici.

Indikační redoxní elektroda je tvořena indifferentským 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**:

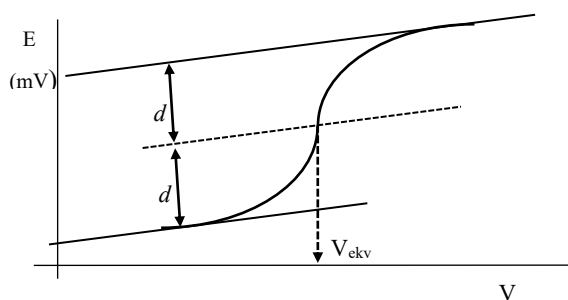
$$E_{ind} = E^f + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{pro } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

kde: E^f 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 $Ox \leftrightarrow Red$.

Jako druhá elektroda článku je použita referentní elektroda 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 ($\equiv E_{ind}$) mezi platínovou 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 E_{ind} na objemu přidávaného titračního činidla $V(KMnO_4)$ znázorňuje obr. 12.1. Inflexní bod ve strmé části křivky je prakticky shodný s ekvivalenčním bodem V_{ekv} .



Obr. 12.1: Titrační křivka pro systém: Fe^{2+} titrováno MnO_4^-

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 sestojit graf – titrační křivku. Do grafu vynést závislost měřeného napětí E na objemu přidávaného titračního činidla $V(KMnO_4)$.

Grafické určení bodu ekvivalence provést proložení dvou rovnoběžek, které se dotýkají potenciometrické křivky v místech maximálního zakřivení před a za ekvivalencí, rozpůlením vzdálenosti mezi nimi, proložení třetí rovnoběžky získaným středem a určením průsečíku této třetí rovnoběžky s titrační křivkou. Z titrační křivky odečíst dále hodnoty potenciálů E_1 a

E2 v bodech:

- a) 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 E_1), který je vztažený na potenciál referenční kalomelové elektrody $E_{SCE} = +241$ mV (ve standardní vodíkové stupnici), přepočítat na formální potenciál E^f titrovaného redoxního páru následovně: $E_1 + 241$ [mV].
- b) při dvojnásobné spotřebě odměrného roztoku než v bodě ekvivalence (pro stav v roztoku, kdy se rovnají rovnovážné koncentrace obou forem odměrného činidla, tj. platí $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$). Naměřený potenciál E_2 , zvětšený o 241 mV odpovídá formálnímu potenciálu činidla $E^f(MnO_4^-/Mn^{2+})$ pro použité prostředí (tj. pH, iontovou sílu, složení roztoku).

Počtení metody určování inflexního bodu titrační křivky

Inflexní bod titrační křivky stanovit přesně pomocí druhé diference, tj. hledat maximální hodnotu směrnice titrační křivky $\Delta E/\Delta V$, příslušející největšímu sklonu titrační křivky v inflexním bodě.

Z naměřených hodnot sestavit tabulku:

V (0,002M KMnO ₄)	ΔV	E	ΔE	$\Delta E/\Delta V$	$(\Delta E)_2$
ml	ml	mV	mV	mV/ml	mV

Závislost $((\Delta E^2/\Delta V)^2 = f(V))$ nabývá v inflexním bodě nulové hodnoty. Spotřebu V_{ekv} odpovídající této nulové hodnotě lze vypočítat s použitím poslední kladné a první záporné hodnoty 2. diference podle vztahu:

$$V_{ekv} = V^+ + \Delta V \cdot \frac{(\Delta E^+)_2}{(\Delta E^+)_2 + |(\Delta E^-)_2|}$$

kde: V_{ekv} je objem činidla v ml odpovídající inflexnímu bodu titrační křivky,
 V^+ je objem činidla v ml odpovídající poslední kladné 2. Diferenci napětí E^2 ,
 ΔV je konstantní přidavek činidla v ml, který se přidává v oblasti ekvivalenčního bodu,
 ΔE^{2+} a ΔE^{2-} jsou poslední kladná a první záporná 2. diference E.

Aplikace shora uvedeného postupu je zřejmá z následující tabulky:

V (0,002 M KMnO ₄)	ΔV	E	ΔE	$\Delta E/\Delta V$	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 počteně určit V_{ekv} :

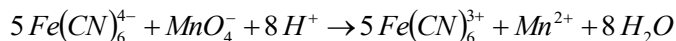
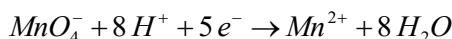
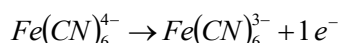
$$V_{ekv} = 10,2 + 0,1 \cdot \frac{312}{312 + 308} = 10,25 \text{ ml}$$

12.1. Standardizace 0,002 M KMnO₄ na hexakynoželeznanat tetrdraselný

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 hexakynoželeznanatu draselného.

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

Původně nažloutlý roztok se v průběhu titrace barví do žlutozelená (patrně vznikem stopových množství berlínské modři pozvolným rozkladem méně stálé kyseliny hexakynoželeznaté). Oxidace hexakynoželeznatého aniontu na hexakynoželezitanový probíhá velmi snadno, potenciál se ustaluje rychle, v blízkosti ekvivalenčního bodu je ustalování potenciálu pomalejší, je třeba vyčkat 1 – 2 minuty 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), je reverzibilita elektrodového děje činidla jen zdánlivá (reakce MnO₄⁻ → Mn²⁺ je zcela nevratná a zpětnou oxidaci zastupuje reakce Mn²⁺ → Mn³⁺ při E^f = +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.



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 přídatku 1 ml odměrného roztoku, kdy se už potenciál ustaluje rychle, příp. počkat se začátkem titrace cca 5 min.

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 přídatku 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 přídatku dvojnásobného množství odměrného roztoku KMnO₄, které odpovídá V_{ekv}.

Stanovit inflexní bod. Při více paralelních titracích vypočítat průměrnou hodnotu c_{KMnO₄}.

- 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 :

$$c_{KMnO_4} = \frac{m_{K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O}}{M_{K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O}} \cdot \frac{1}{5} \cdot \frac{V_{pip}}{V_0} \cdot \frac{1}{V_{ekv}}$$

kde: c_{KMnO_4} je koncentrace KMnO₄ v mol/l,

$m_{K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O}$ je navážka trihydrátu hexakynoželeznatanu tetradraselného v mg,

$M_{K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O}$ je molární hmotnost tohoto standardu v g/mol,

V_{pip} je pipetovaný objem standardního roztoku v ml,

V_0 je objem odměrné baňky v ml,

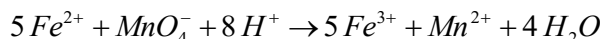
V_{ekv} je objem odměrného roztoku KMnO₄ v bodě ekvivalence v ml.

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⁺ ($E^0 = 0,770$ V) do oblasti potenciálu soustavy MnO₄⁻/Mn²⁺ ($E^0 = 1,51$ V). Redoxní pár Fe³⁺/Fe²⁺ se chová zcela reverzibilně (stejně jako jeho hexakyno-komplexy), 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 V_{ekv} .

STECHEMETRIE:



$$1 \text{ mol } MnO_4^- \approx 5 \text{ mol } Fe^{2+}$$

$$M(Fe) = 55,847 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ ml } 0,002 \text{ M } MnO_4^- = 0,002 \text{ mmol } MnO_4^- \approx 0,01 \text{ mmol } Fe^{2+} = 0,558 \text{ mg } Fe^{2+}$$

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 ($\pm 1,0$ ml) po 0,1 ml. Po každém přidavku 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 přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku KMnO₄, které odpovídá V_{ekv} .

Z titrační křivky určit V_{ekv} a také odečíst formální potenciály obou redoxních párů.

12.2.1. Výpočet obsahu Fe^{2+} ve vzorku:

$$m_{\text{Fe}} = 5 \cdot V_{\text{ekv}} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}} \cdot M(\text{Fe})$$

kde: m_{Fe} je hmotnost Fe^{2+} v mg,
 $M(\text{Fe})$ je molární hmotnost Fe v g/mol,
 c_{KMnO_4} je koncentrace KMnO_4 v mol/l,
 V_{ekv} je objem KMnO_4 v bodě ekvivalence (příp. průměr z více titrací) v ml,
 V_0 je objem odměrné baňky s Fe^{2+} v ml,
 V_{pip} je objem roztoku Fe^{2+} pipetovaný do kádinky k titraci v ml.

12.3. Vyhodnocení redoxní potenciometrické titrace

Při vyhodnocení stanovení Fe^{2+} v neznámém vzorku v protokolu uvést:

1. Koncentraci odměrného roztoku KMnO_4 stanovenou graficky i početně.
2. Hmotnost Fe^{2+} v neznámém vzorku v mg zaokrouhlenou na platný počet míst.
3. Odečtené formální potenciály obou redoxních párů z titrační křivky pro stanovení Fe^{2+} .
4. Srovnání grafické a početní metody určování inflexního bodu při potenciometrickém stanovení Fe^{2+} .
5. Zdůvodnění možného chybného stanovení, zhodnocení příp. problémů během měření.