Pracownia klasycznej analizy ilościowej

Reakcje redoks – aspekt analityczny

Część 1. Manganometria

Ćwiczenie obejmuje:

- przygotowanie i mianowanie ~ 0.02 M roztworu $KMnO_4$
- oznaczenie H_2O_2
- oznaczenie Mn^{2+}
- oznaczenie NO_2^-

Przygotowanie i mianowanie roztworu $KMnO_4$

Stosowany sprzęt: kolba miarowa 100 cm3, kolby stożkowe 250-300 cm3, pipeta pełna 20 cm3, pipety miarowe, zlewka, mały lejek, statyw, trójnóg, siatka ceramiczna, palnik, biureta 50 cm3

Stosowane odczynniki

stały $KMnO_4$, stały $Na_2C_2O_4$, H_2SO_4

Właściwości manganianu (VII) potasu

$KMnO_4$ oznacza się bardzo wysokim potencjałem utleniającym dlatego należy do utleniaczy najczęściej stosowanych w praktyce. Jego roztwory posiadają silne zabarwienie, tak że odpada zazwyczaj konieczność stosowania wskaźników. Zaletą tego odczynnika jest też jego stosunkowo niska cena.

Przebieg redukcji manganianu (VII) zależy od odczynu środowiska. W środowisku kwaśnym $KMnO_4$ redukuje się do manganu (II):

$$MnO_4^- + 8H_2O + 5\,e \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

W środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym zachodzi redukcja do Mn^{4+} (MnO_2):

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\,e \Leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

W środowisku mocno zasadowym redukcja zachodzi tylko do manganianu(VI):

$$MnO_4^- + e \Leftrightarrow MnO_4^{\,2-}$$

W praktyce laboratoryjnej używa się najczęściej $KMnO_4$ o stężeniu 0,02 M, 0,002 M.

Nie można otrzymać mianowanego roztworu manganianu (VII) przez rozpuszczenie ściśle odważonej ilości soli w znanej objętości wody, ponieważ $KMnO_4$ zawsze zawiera domieszkę MnO_2. Przed przystąpieniem do ustalania miana należy roztwór $KMnO_4$ dokładnie przesączyć - w celu usunięcia MnO_2 (drobna zawiesina w roztworze). Jest to konieczne gdyż w środowisku kwaśnym wchodzi on w reakcję z $KMnO_4$ zwiększając jego miano. MnO_2 katalizuje również samorzutny rozkład $KMnO_4$:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \Leftrightarrow 4MnO_2 + 4\,OH^- + 3O_2$$

W roztworach obojętnych proces rozkładu $KMnO_4$ przebiega bardzo powoli, przyspieszają go jednak obecność MnO_2, Mn^{2+} oraz jonów H^+. Rozkład manganianu (VII) potasu zachodzi szybciej w podwyższonej temperaturze. Czynnikiem przyspieszającym rozkład $KMnO_4$ jest światło, dlatego roztwory manganianu (VII) należy przechowywać w butelkach z ciemnego szkła.

Przygotowanie ok. 0,02 M roztworu manganianu(VII) potasu

W celu przygotowania 1 dm^3 0,02M roztworu należy odważyć nieco więcej niż 3,2g chemicznie czystego $KMnO_4$. Odważkę należy wsypać do butelki z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem zawierającej 1 dm^3 wody destylowanej. Butlę zamyka się wstrząsa starannie w celu całkowitego rozpuszczenia manganianu(VII) a następnie pozostawia na kilkanaście dni, aby wszystkie zanieczyszczenia obecne w wodzie uległy utlenieniu. Znacznie szybciej można utlenienie przeprowadzić na gorąco. W tym celu roztwór manganianu (VII) gotuje się przez 1 godz. w dużej kolbie. W obu wypadkach zimny roztwór przesącza się przez sączek szklany G3. Przesączony roztwór zlewa się do czystej butelki z ciemnego szkła i dokładnie miesza.

Nastawianie miana roztworu manganianu (VII) potasu na $Na_2C_2O_4$

Na wadze analitycznej odważyć 0,25–0,30g $Na_2C_2O_4$ wysuszonego w temperaturze 383K. Odważkę rozpuścić w 50 cm^3 wody i dodać 15 cm^3 2M H_2SO_4. Otrzymany roztwór ogrzać do temperatury 343–353K i miareczkować $KMnO_4$ do pierwszej zmiany barwy na lekko różową utrzymująca się 30 s. W czasie mianowania zachodzi reakcja:

$$2KMnO_4 + 16\,H^+ + 5C_2O_4^{2-} \Leftrightarrow 2Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

Stężenie roztworu $KMnO_4$ oblicza się uwzględniając stechiometrię reakcji na podstawie wzoru:

$$C_{KMnO_4} = \frac{2 \cdot m}{5 \cdot V \cdot 0{,}13402}$$

gdzie: ***m*** – masa odważki $Na_2C_2O_4$ [g]

V – objętość $KMnO_4$ [cm^3]

0,13402 – masa milimola $Na_2C_2O_4$

Manganometryczne oznaczanie H_2O_2

Stosowany sprzęt laboratoryjny

biureta na 50 cm^3, 3 kolby stożkowe (erlenmajerki), pipeta pełna 20 cm^3, kolba miarowa 100 cm^3, statyw

Stosowane odczynniki

mianowany roztwór ~0,02 M $KMnO_4$, roztwór kwasu siarkowego(VI) 2 M

Zasada metody

Oznaczenie jest przykładem miareczkowania redoks, w którym H_2O_2 pełni rolę reduktora. Podstawę oznaczenia stanowi reakcja:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Wykonanie oznaczenia

Otrzymaną do analizy próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100 cm^3 wodą destylowaną do kreski. Roztwór delikatnie wymieszać (mieszając nie wstrząsać). Do kolby stożkowej przenieść pipetą pełną porcję roztworu z kolby (20 lub 25 cm^3), dodać 10 cm^3 roztworu 2M kwasu siarkowego(VI) i miareczkować mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu do chwili pojawienia się trwałego różowego zabarwienia od kropli nadmiaru $KMnO_4$.

Masę H_2O_2 obliczyć na podstawie zależności:

$$m = \frac{5 \cdot V_{KMnO_4} \cdot C_{KMnO_4}}{2} \cdot 0{,}034 \cdot w$$

gdzie:

V_{KMnO_4} - objętość zużytego roztworu $KMnO_4$ [cm^3]

C_{KMnO_4} - stężenie zużytego roztworu $KMnO_4$ [mol/dm^3]

0,034 – masa milimola H_2O_2 (g/mmol).

w – współmierność kolby i pipety

Manganometryczne oznaczanie NO_2^-

Stosowany sprzęt laboratoryjny

biureta na 50 cm^3, 3 kolby stożkowe (erlenmajerki), pipeta pełna 20 cm^3, kolba miarowa 100 cm^3, statyw

Stosowane odczynniki

mianowany roztwór ~0,02M $KMnO_4$, 2M roztwór kwasu siarkowego(VI)

Zasada metody

Oznaczenie jest przykładem miareczkowania redoks, w którym NO_2^- pełni rolę reduktora. Podstawę oznaczenia stanowi reakcja:

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Zakwaszenie roztworu zawierającego azotany(III) powoduje ich częściowy rozkład i wydzielenie się tlenków azotu (*NO*, N_2O_4). Aby temu zapobiec analit (NO_2^-) pełni rolę titranta i umieszczany jest w biurecie (metoda Lungego). Inny sposób polega na dodaniu do roztworu azotanów(III) nadmiaru mianowanego $KMnO_4$ i odmiareczkowaniu nieprzereagowanej jego ilości mianowanym roztworem kwasu szczawiowego lub jodometrycznie.

Wykonanie oznaczenia

Otrzymany do analizy roztwór azotanów(III) rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej do kreski, dobrze wymieszać i wlać do czystej biurety uprzednio przepłukanej kilkoma mililitrami tego roztworu. Do trzech kolb stożkowych odmierzyć pipetą po 20 (25) cm^3 mianowanego roztworu $KMnO_4$, dodać 200 cm^3 wody destylowanej i 25 cm^3 2M H_2SO_4, ogrzać roztwór do 40–50ºC (roztwór ma być ciepły). Tak przygotowany, ogrzany roztwór $KMnO_4$ miareczkować roztworem azotanu(III) z biurety aż do odbarwienia. Zawartość NO_2^- obliczyć na podstawie wzoru:

$$m = \frac{5 \cdot C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{2 \cdot V_{NO_2^-}} \cdot 0{,}04602 \cdot V_{kolby} \text{ [g]}$$

gdzie:

m – masa azotanów(III) w próbce [g]

C_{KMnO_4} – stężenie roztworu $KMnO_4$ [mol/dm^3]

V_{KMnO_4} – objętość roztworu $KMnO_4$ [cm^3] równa objętości stosowanej pipety pełnej

$V_{NO_2^-}$ – objętość roztworu NO_2^- [cm^3] odczytana z biurety

0,04602 – masa milimola NO_2^- [g/mmol].

Manganometryczne oznaczanie manganu

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

biureta o pojemności 50 cm^3, 3 kolby stożkowe o pojemności 500 cm^3, pipeta pełna 20 (25) cm^3, kolba miarowa o pojemności 100 cm^3, pipeta miarowa 20 cm^3, cylinder 50 cm^3, mały lejek, statyw, biureta

Stosowane odczynniki i roztwory:

30% roztwór wodny $ZnSO_4$, stężony roztwór $NH_3 \cdot H_2O$, stężony roztwór HNO_3, mianowany roztwór 0,02 M $KMnO_4$

Zasada metody:

Manganometryczna metoda oznaczania manganu wykorzystuje reakcję utleniania jonów Mn(II) manganianem(VII) w środowisku obojętnym:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

W rzeczywistości w tych warunkach powstaje mieszanina manganianów(IV) manganu(II) $Mn(HMnO_3)_2 \cdot MnO_3$ o zmiennym składzie, w wyniku czego część jonów Mn^{2+} pozostaje nieutleniona, co powoduje zaniżenie wyników analizy.

W celu uniknięcia powyższego efektu należy wprowadzić do badanego roztworu znaczne ilości Zn(II), które wytrącają manganian(IV) cynku ($Zn(HMnO_3)_2$), w ten sposób cała ilość manganu(IV) przeprowadzana jest do osadu i nie przeszkadza w dalszym toku analizy. Miareczkowanie należy prowadzić na gorąco.

Wykonanie oznaczenia:

Otrzymaną do analizy próbkę dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Przenieść ilościowo analizę za pomocą pipety pełnej o pojemności 20 cm^3 (25 cm^3) do trzech kolbek stożkowych o pojemności 500 cm^3. Każdą próbkę rozcieńczyć do 200 cm^3, dodać 20 cm^3 30% roztworu $ZnSO_4$ i wkraplać stężony amoniak do momentu pojawienia się zmętnienia (wystarczą 1-2 krople). Dodać 1 kroplę stężonego HNO_3 do zaniku zmętnienia. Ogrzać analizę do wrzenia i dodać z biurety jednorazowo 20 cm^3 mianowanego roztworu $KMnO_4$. Roztwór w kolbce stożkowej ogrzać do wrzenia i energicznie mieszając miareczkować mianowanym roztworem $KMnO_4$ tak długo, aż klarowna po odstaniu ciecz nad osadem będzie zabarwiona na różowo.

Pierwsza próbka jest zwykle przemiareczkowana. Podczas kolejnych oznaczeń należy dodawać od razu prawie całą potrzebną do osiągnięcia PK objętość roztworu manganianu(VII) potasu, po czym dokończyć miareczkowanie dodając titrant kroplami.

Masę manganu w próbce obliczyć z zależności:

$$m = \frac{3 \cdot V_{KMnO_4} \cdot C_{KMnO_4}}{2} \cdot 0{,}0549 \cdot w$$

gdzie:

m – masa manganu w próbce [g]

C_{KMnO_4} – stężenie roztworu $KMnO_4$ [mol/dm^3]

V_{KMnO_4} -– objętość roztworu $KMnO_4$ [cm^3]

0,0549 – masa milimola Mn^{2+} [g/mmol].