CHEMIA ŚRODKÓW BIOAKTYWNYCH I KOSMETYKÓW

PRACOWNIA CHEMII ANALITYCZNEJ

Ćwiczenie 6

Manganometryczne oznaczanie H_2O_2

Ćwiczenie obejmuje:

1. Oznaczenie miana roztworu $KMnO_4$
2. Manganometryczne oznaczanie H_2O_2

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Oznaczanie miana roztworu $KMnO_4$ na $Na_2C_2O_4$

Roztwór $KMnO_4$ posiada silne właściwości utleniające dlatego należy do utleniaczy najczęściej stosowanych w praktyce. Dodatkową jego zaletą jest wyraźna barwa dzięki czemu odpada konieczność stosowania wskaźników ($KMnO_4$ jest autoindykatorem). Zaletą tego odczynnika jest też jego stosunkowo niska cena. Przebieg redukcji manganianu (VII) zależy od odczynu środowiska. W środowisku kwaśnym KMnO4 redukuje się do manganu (II):

$KMnO_4 + 8H_2O + 5e \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

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

$KMnO_4 + 2H_2O + 3e \Leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$

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

$KMnO_4 + e \Leftrightarrow MnO_4^{2-}$

W praktyce laboratoryjnej używa się najczęściej KMnO4 o stężeniu 0,02 mol/l, 0,002 mol/l.

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 KMnO4 dokładnie przesączyć w celu usunięcia MnO_2. Jest to konieczne gdyż znajduje się on w postaci drobnej zawiesiny w roztworze. W środowisku kwaśnym wchodzi on w reakcję z reduktorem zwiększając miano roztworu. MnO_2 katalizuje również samorzutny rozkład $KMnO_4$:

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

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

Miano roztworu $KMnO_4$ nastawia się na substancję wzorcową, którą jest stały $Na_2C_2O_4$.

W czasie mianowania zachodzi następująca reakcja:

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

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

kolby stożkowe 300 ml,

biureta 50 ml, statyw,

palnik, siatka ceramiczna, trójnóg

cylinder miarowy.

Stosowane odczynniki i roztwory:

$Na_2C_2O_4$ stały, wysuszony,

Roztwór $KMnO_4$ ~0.02 mol/l,

H_2SO_4 2 mol/l.

Opis mianowania roztworu $KMnO_4$ (0.02 mol/l)

1. Na wadze analitycznej odważyć 0,25–0,30g $Na_2C_2O_4$ wysuszonego w temperaturze 383K.
2. Odważkę rozpuścić w 50 ml wody i dodać 15 ml 2 mol/l H_2SO_4. Otrzymany roztwór ogrzać do temperatury 343–353K.
3. Miareczkować przygotowanym roztworem $KMnO_4$. Początkowo wprowadzać roztwór bardzo powoli do każdorazowego odbarwienia się roztworu miareczkowanego. Gdy już w roztworze nagromadzi się wystarczająca ilość jonów Mn^{2+}, redukcja manganianu (VII) potasu następuje bardzo szybko i wówczas należy energicznie mieszając miareczkować do słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się ok. 30 s.
4. Stężenie molowe nastawionego roztworu $KMnO_4$ oblicza się uwzględniając stechiometrię reakcji ze wzoru:

$$C_{KMnO_4} = \frac{(2 \cdot m)}{0.13402 \cdot V_{KMnO_4} \cdot 5}$$

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

V_{KMnO4} – objętość $KMnO_4$ [ml]

0,13402 – masa milimola $Na_2C_2O_4$ [g/mmol]

5. Uzyskane wyniki należy zapisać w załączonej na końcu skryptu tabeli, a następnie dokonać oceny statystycznej uzyskanej serii pomiarowej- opracowanie grupowe wg wzoru umieszczonego na końcu skryptu.

2. Manganometryczne oznaczanie manganu (II)

W środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym manganian (VII) potasu utlenia jony manganu (II) do jonów manganu (IV) przy czym sam ulega redukcji do jonów Mn (IV).

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

W rzeczywistości w tych warunkach powstaje mieszanina manganianów (IV) manganu (II) $Mn(HMnO_3)_2 \cdot MnO_3$ o zmiennym składzie zależnym od warunków oznaczenia. Tym sposobem część jonów Mn^{2+} pozostaje nieutleniona. Aby uniknąć zaniżeniu wyników analizy należy wprowadzić do roztworu znaczne ilości soli Zn(II), w warunkach podwyższonej temperatury bliskiej wrzenia i przeprowadzić w ten sposób całość manganu (IV) do osadu manganianu (IV) cynku ($Zn(HMnO_3)_2$). Podwyższona temperatura ma ułatwić całkowitą koagulację osadu.

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

kolby stożkowe 500 ml,
kolba miarowa 100 ml,
pipeta pełna 20 lub 25 ml,
biureta 50 ml, statyw,
łaźnia wodna
cylindry miarowe,
pipeta miarowa.

Stosowane odczynniki i roztwory:

roztwór wodny $ZnSO_4$ 30%,
stężony roztwór $NH_3 \cdot H_2O$
Stężony roztwór HNO_3
mianowany roztwór $KMnO_4$, ~0.02 mol/l,

2. Manganometryczne oznaczanie H_2O_2

Oznaczenie jest przykładem miareczkowania oksydymetrycznego, w którym H_2O_2 pełni rolę reduktora. Zakwaszony roztwór nadtlenku wodoru miareczkuje się mianowanym roztworem $KMnO_4$. Oznaczenie przebiega wg następującej reakcji:

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

W kwasowym środowisku nadtlenek wodoru redukuje manganian(VII) potasu do jonów manganu(II), przy czym uwalnia się tlen. Reakcja jest katalizowana przez jony Mn^{2+}, wobec czego pierwsze dodane jony manganianu(VII) potasu odbarwiają się bardzo powoli, natomiast gdy stężenie jonów Mn(II) w roztworze zwiększy się wzrasta także szybkość reakcji (roztwór odbarwia się bardzo szybko). Pojawienie się blado różowego zabarwienia wskazuje punkt końcowy miareczkowania.

Stosowany sprzęt laboratoryjny:
kolby stożkowe 300 ml,
kolba miarowa 100 ml,
pipeta pełna 20 lub 25 ml,
biureta 50 ml, statyw.

Stosowane odczynniki i roztwory:
mianowany roztwór $KMnO_4$, ~0.02 mol/l,
roztwór H_2SO_4 2 mol/l.

Opis manganometrycznego oznaczenia nadtlenku wodoru.

1. Kolbę miarową z badana próbką dopełnić do kreski wodą destylowaną i delikatnie wymieszać.
2. Pobrać pipetą do kolby stożkowej 20-25 cm^3 roztworu próbki, dodać 10cm^3 roztworu kwasu siarkowego (VI) i miareczkować roztworem mianowanego manganianu(VII) potasu do chwili pojawienia się bladoróżowego zabarwienia pochodzącego od 1 kropli nadmiaru manganianu (VII).
3. Oznaczenie wykonać przynajmniej 3 razy.
4. Oznaczoną zawartość H_2O_2 w g obliczyć z zależności:

$$m_{H_2O_2} = V \cdot C \cdot \frac{5}{2} \cdot 0.034015 \cdot w$$

gdzie:

C- stężenie molowe mianowanego $KMnO_4$ [mol/l]

V – objętość zużytego roztworu $KMnO_4$ [ml]

0.034015 – masa milimola H_2O_2 [g/mmol]

w - współmierność kolby i pipety

5. Wyniki oznaczenia zebrać w tabeli, której wzór przedstawiono poniżej:

Nr próbki	objętość roztworu $KMnO_4$ V_{PR} [ml]	stężenie $KMnO_4$ C [mol/l]	współmierność w	masa H_2O_2[g]	średnia masa H_2O_2 [g]*
1					
2					
3					

*po odrzuceniu wyników wątpliwych

6. Jako wynik analizy przedstawić średnią arytmetyczną 3 wyników, jeśli różnica mas pomiędzy nimi nie przekracza 0.5 %.
7. W przypadku wyniku wątpliwego, wynik należy odrzucić i wykonać kolejne oznaczenie.

Grupa……

Data……

Oznaczenie miana roztworu $KMnO_4$

Identyfikator studenta	Numer oznaczenia	Miano $KMnO_4$[mol/l]	Identyfikator studenta	Numer oznaczenia	Miano $KMnO_4$ [mol/l]
	1			31	
	2			32	
	3			33	
	4			34	
	5			35	
	6			36	
	7			37	
	8			38	
	9			39	
	10			40	
	11			41	
	12			42	
	13			43	
	14			44	
	15			45	
	16			46	
	17			47	
	18			48	
	19			49	
	20			50	
	21			51	
	22			52	
	23			53	
	24			54	
	25			55	
	26			56	
	27			57	
	28			58	
	29			59	
	30			60	

Ocena statystyczna serii pomiarowej oznaczania miana roztworu…….

- Wartość średniej arytmetycznej wynosi :

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \ldots\ldots\ldots$$

- Wartość mediany wynosi:

M=……..……..

- Wartość dominanty wynosi:

D = ……..

- Wariancja w ocenianej serii pomiarowej wynosi:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})}{n-1} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

- Odchylenie standardowe:

s = $\sqrt{V}$=……..

- Względne odchylenie standardowe:

RSD = $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ =……

- Przedział ufności:

$$\bar{x} - \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s < \mu < \bar{x} + \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s$$

- Dla poziomu ufności P=95% (α=0.05) i k=n-1

t=…….. $\frac{t}{\sqrt{n}}$ =……. …….< μ <…….

Wartość prawdziwa miana roztworu……zawiera się z prawdopodobieństwem 95% w przedziale: ……..±…….