Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Кафедра общей и биоорганической химии

Авторы:
А.К. Довнар, старший преподаватель кафедры;
Ж.Н. Громыко, старший преподаватель кафедры;
М.В. Одинцова, старший преподаватель кафедры;
А.И. Макаренко, к.б.н, доцент кафедры.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

для проведения лабораторного занятия
по учебной дисциплине «Медицинская химия»
для студентов
I курса лечебного факультета,
обучающихся по специальности 7-07-0911-01 «Лечебное дело»

Тема 5: Оксидиметрия. Перманганатометрическое титрование

Время: 2 часа

Утверждено на заседании кафедры
общей и биоорганической химии
(протокол от 31.08.2024 № 9)

2024

УЧЕБНАЯ И ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ ЦЕЛИ, МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

Учебная цель:

– формирование у студентов базовой профессиональной компетенции для решения диагностических, научно-исследовательских и иных задач профессиональной деятельности на основе знаний об основах перманганатометрии как одного из ведущих методов оксидиметрии, широко применяемого в медико-биологических исследованиях.

Воспитательная цель:

– развить свой целостно-личностный, духовный потенциал;

– сформировать качества патриота и гражданина, готового к активному участию в экономической, производственной, социально-культурной и общественной жизни страны;

– научиться соблюдать учебную и трудовую дисциплину, нормы медицинской этики и деонтологии;

– осознать социальную значимость своей будущей профессиональной деятельности.

Задачи:

В результате проведения занятия студент должен

знать:

– общую характеристику и классификацию методов окислительно-восстановительного титрования;

– использование методов оксидиметрии в клинических и биохимических исследованиях;

– теоретические основы метода перманганатометрии: рабочий раствор (особенности его приготовления), стандартный раствор, автокаталитический характер реакции, установление титра раствора $KMnO_4$ по щавелевой кислоте, фиксирование точки эквивалентности;

уметь:

– проводить расчеты в методе перманганатометрии на основе закона эквивалентов;

– выполнять статистическую обработку данных;

– решать расчетные задачи по перманганатометрии;

владеть:

– навыками приготовления и стандартизации раствора калий перманганата определенной концентрации;

– навыками проведения безиндикаторного перманганатометрического титрования.

Мотивация для усвоения темы:

В практике клинических, судебно-экспертных исследований, а также при испытании фармакологических препаратов широкое распространение получили методы перманганатометрии, иодометрии, броматометрии и т.д.

Перманганатометрия – метод, базирующийся на применении в качестве титранта окислителя калий перманганата в сильнокислой среде. В связи с высоким значением стандартного потенциала калий перманганата ($\varphi^o(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1,51 В)

его можно применять для определения широкого набора веществ, способных окисляться: сульфид-, сульфит-, нитрит-, арсенит-анионов, катиона Fe^{2+}, гидразина, ряда органических кислот.

Практическое применение перманганатометрии весьма многообразно. Перманганатометрически определяют восстановители методом прямого титрования, окислители – методом обратного титрования, и некоторые вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, – методом заместительного титрования.

Перманганатометрия используется для определения общей окисляемости воды или почвы. В биохимии и в клиническом анализе методом перманганатометрии определяют содержание мочевой кислоты в моче, ионов Ca^{2+} в кровяной сыворотке, сахара в крови. Основными объекты, анализируемые перманганатометрически, среди лекарственных средств – растворы пероксида водорода.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

1. Методические рекомендации для студентов по теме «Оксидиметрия. Перманганатометрическое титрование».
2. Учебные таблицы:

а) периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева;

б) таблица растворимости кислот, оснований и солей;

3. Справочные материалы по основным физико-химическим величинам.
4. Химические реактивы и оборудование, необходимые для проведения лабораторной работы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1. Общая характеристика методов окислительно-восстановительного титрования.
2. Теоретические основы перманганатометрии.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Теоретическая часть

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-методы) основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и титрантом. Так же как и в других титриметрических методах анализа, количественное определение анализируемого компонента осуществляется путем точного измерения объемов растворов, вступающих между собой в химическую реакцию.

Рабочими растворами служат растворы окислителей (*окислительное титрование, оксидиметрия*) и восстановителей (*восстановительное титрование, редуктометрия*). Поскольку рабочие растворы восстановителей неустойчивы из-за окисления на воздухе, то восстановительное титрование используют реже.

Аналитические характеристики редокс-методов близки к характеристикам кислотно-основного титрования, но на анализ часто затрачивается больше времени из-за меньших скоростей окислительно-восстановительных реакций.

Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют обычно по названиям применяемых титрантов:

– *перманганатометрия* – метод, в котором используются реакции окисления перманганатом калия $KMnO_4$;

– *дихроматометрия* – метод, в котором используются реакции окисления дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$;

– *йодометрия* – метод, в котором используются реакции окисления йодом или восстановления йодид-ионами;

– *броматометрия* – метод, в котором используются реакции окисления броматом калия $KBrO_3$;

– *цериметрия* – метод, в котором используются реакции окисления сульфатом церия (IV) $Ce(SO_4)_2$ и др.

Аналитические возможности методов окислительно-восстановительного титрования позволяют проводить определение окислителей, восстановителей и веществ, которые сами не проявляют окислительно-восстановительных свойств, но реагируют с окислителями и восстановителями с образованием осадков или комплексных соединений.

В зависимости от решаемой аналитической задачи, в редоксиметрии используют прямое, обратное и косвенное титрование.

Прямое ОВ титрование проводят тогда, когда ОВ реакция удовлетворяет общим требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрическом анализе (протекает быстро, количественно, стехиометрично, существует возможность фиксирования точки эквивалентности).

Обратное ОВ титрование проводят тогда, когда применение прямого титрования нецелесообразно по тем или иным причинам, например, из-за низкой скорости реакции.

Например, при определении сульфидов добавляют раствор I_2 (титрант 1), избыток которого затем оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$ (титрант 2):

$$Na_2S + I_{2\ (изб.)} + 2HCl \rightarrow S + 2NaCl + 2HI$$

$$I_{2\ (ост.)} + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$$n(1/z\ Na_2S) = n\ (1/z\ I_2) - n\ (1/z\ Na_2S_2O_3)$$

Заместительное ОВ титрование можно применять для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

Например, при определении содержания Ca^{2+}, ионы кальция осаждают в виде малорастворимого оксалата, действуя избытком аммоний оксалата; осадок отделяют от раствора, промывают и растворяют в серной кислоте; образовавшуюся $H_2C_2O_4$ титруют рабочим раствором $KMnO_4$:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4$$

$$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightarrow H_2C_2O_4 + Ca^{2+}.$$

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

$$n(1/z\ Ca^{2+}) = n(1/z\ CaC_2O_4) = n(1/z\ H_2C_2O_4) = n(1/z\ KMnO_4)$$

Определение конечной точки титрования в методах окислительно-восстановительного титрования осуществляют безиндикаторным методом или с помощью специфических и редокс-индикаторов.

Безиндикаторное титрование применяется в случаях, когда окисленная и восстановленная формы рабочего раствора имеют различную окраску. Например, MnO_4^- (фиолетовый) – Mn^{2+} (бесцветный), I_2 (бурый) – I^- (бесцветный). В этом случае небольшой избыток титранта после точки эквивалентности вызывает появление окраски раствора и титрование прекращают.

Специфические индикаторы – вещества, которые образуют интенсивно окрашенные соединения с одним из компонентов окислительно-восстановительной пары. Например, крахмал является специфическим индикатором на I_2 (образуется соединение синего цвета), роданид-ион CNS^- – на ионы Fe^{3+} (комплекс кроваво-красного цвета).

Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) – органические соединения, способные к окислению и восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. К ним относятся, например, дифениламин и антраниловая кислота.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ калий перманганатом. Окисление проводят в сильнокислой среде, в которой MnO_4^- проявляет сильные окислительные свойства. Продуктом восстановления $KMnO_4$ в кислой среде является почти бесцветный ион Mn^{2+} что удобно для фиксирования точки эквивалентности:

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

При титровании розовая окраска иона MnO_4^- становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора $KMnO_4$, поэтому никакого специального индикатора не требуется (безиндикаторное титрование).

Для создания сильнокислой среды пользуются растворами H_2SO_4. Рабочий раствор $KMnO_4$ готовят заранее, оставляют его на несколько дней до полного осаждения Mn^{2+}. В качестве стандартных веществ для установления титра раствора $KMnO_4$ используют дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ или безводный натрий оксалат $Na_2C_2O_4$.

Калий перманганат в сильнокислой среде количественно восстанавливается щавелевой кислотой:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	2	$f_э = 1/5$
$H_2C_2O_4 - 2\bar{e} \rightarrow 2CO_2 + 2H^+$	5	$f_э = 1/2$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Чтобы ускорить обесцвечивание первых порций $KMnO_4$, реакционную смесь в колбе для титрования нагревают до 80-90 °С (**кипятить нельзя во избежание разложения щавелевой кислоты**). После появления в реакционной смеси катализатора – ионов Mn^{2+}, реакция протекает с большей скоростью, так что последующие порции раствора $KMnO_4$ в ходе титрования обесцвечиваются сразу же [1-6].

Практическая часть

Инструктаж по правилам техники безопасности перед проведением лабораторной работы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение массы Fe^{2+} в исследуемом растворе железо (II) сульфата

1. Уравнение окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе определения:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \; 2 \quad f_э = 1/5$$

$$2Fe^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow 2Fe^{3+} \quad | \; 5 \quad f_э = 1$$

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

2. Порядок титрования:

1) заполните бюретку рабочим раствором $KMnO_4$ известной концентрации;

2) анализируемый раствор $FeSO_4$ доведите до метки дистиллированной водой в мерной колбе на 50 мл;

3) в 3 колбы для титрования с помощью аналитической пипетки внесите по 10 мл исследуемого раствора железо (II) сульфата, отмерьте с помощью цилиндра и добавьте в каждую колбу по 10 мл 1 М раствора серной кислоты;

4) проведите титрование раствора $FeSO_4$ рабочим раствором $KMnO_4$ при непрерывном перемешивании до появления устойчивой бледно-розовой окраски от одной капли титранта;

5) повторите тириметрический анализ еще два раза, начиная каждое новое титрование с нулевой отметки бюретки. Результаты запишите в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты титрования исследуемого раствора $FeSO_4$ рабочим раствором $KMnO_4$

№	$V(Fe^{2+})$, мл	$V(KMnO_4)$, мл	$C(1/z\ Fe^{2+})$, моль/л	$T(Fe^{2+})$, г/мл	$m(Fe^{2+})$, г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

3. *Обработка результатов титрования:*

В соответствии с законом эквивалентов в точке эквивалентности:

$$n(1/z\ FeSO_4) = n(1/z\ KMnO_4)$$

$$C(1/z\ FeSO_4)\cdot V(FeSO_4) = C(1/z\ KMnO_4)\cdot V(KMnO_4),$$

рассчитайте $C(1/z\ FeSO_4)$, $T(Fe^{2+})$, $m(Fe^{2+})$ для трех повторностей, где

$$m(Fe^{2+}) = T(Fe^{2+})\cdot V_{общ}(Fe^{2+}) \quad (V_{общ} = 50{,}0 \text{ мл})$$

4. *Статистическая обработка результатов анализа:*

1) расчет среднего арифметического значения определяемой величины ($m_{ср}$):

$$m_{ср} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = x,xxxx$$

2) расчет отклонения отдельных измерений от среднего значения (d_i):

$$d_1 = m_1 - m_{ср} = x,xxxx$$

$$d_2 = m_2 - m_{ср} = x,xxxx$$

$$d_3 = m_3 - m_{ср} = x,xxxx$$

3) расчет средней квадратической ошибки (s^2) и стандартного отклонения (s):

$$s^2 = \frac{d_1^{\ 2} + d_2^{\ 2} + d_3^{\ 2}}{3(3-1)} = \qquad\qquad s = \sqrt{s^2} =$$

4) расчет доверительного интервала результата среднего отклонения (ε_α), принимая заданную вероятность равной 0,95. В этом случае при трех параллельных измерениях коэффициент Стьюдента равен 4,30.

$$\varepsilon_\alpha = \pm 4{,}30 \cdot s = \pm x,xxxx$$

5) ответ аналитической задачи:

$$\boldsymbol{m\ (Fe^{2+}) = m_{ср} \pm \varepsilon_\alpha = x,xxxx \pm x,xxxx\ (г)}$$

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Приведите уравнение реакции, протекающей при титровании.
2. Заполните таблицу, приведенную в методических указаниях.
3. Приведите расчеты молярной концентрации эквивалента вещества, титра и массы вещества в исследуемом растворе.
4. Выполните статистическую обработку полученных результатов.

Контроль усвоения темы

Проводится в форме устного опроса студентов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА (СРС)

Время, отведенное на самостоятельную работу, может использоваться студентами на:

– подготовку к лабораторным занятиям;
– конспектирование учебной литературы;
– выполнение заданий для самоконтроля знаний;
– подготовку тематических докладов, рефератов, презентаций.

Основные методы организации самостоятельной работы:

– изучение тем и проблем, не освещаемых на учебных занятиях;
– написание реферата и оформление презентации;
– выполнение заданий для самоконтроля знаний.

Перечень заданий СРС:

1. 2,5 г водородпероксида разбавили водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20 мл раствора калий перманганата с C(1/z $KMnO_4$) = 0,05 моль/л. Какова массовая доля H_2O_2 в исходном концентрированном растворе?

Ответ: 27,2 %

2. На титрование 25 мл раствора $KMnO_4$ (C(1/z $KMnO_4$) = 0,05 моль/л) в кислой среде пошло 10,2 мл раствора натрий нитрита. Вычислите массу натрий нитрита, содержащегося в 100 мл раствора.

Ответ: 0,423 г

Контроль СРС осуществляется в виде:

– оценки устного ответа на вопрос, сообщения, доклада или презентации;

– индивидуальной беседы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Болтромеюк, В.В. Общая химия : пособие для студентов учреждений высш. образования, обучающихся по специальностям 1-79 01 01 "Лечеб. дело", 1-79 01 02 "Педиатрия", 1-79 01 04 "Мед.-диагност. дело", 1-79 01 05 "Мед.-психол. дело", 1-79 01 06 "Сестр. дело" / В. В. Болтромеюк ; УО "ГрГМУ", Каф. общей и биоорганической химии. - Гродно : ГрГМУ, 2020. - 574 с. : ил., фот., табл. - Рек. УМО по высш. мед., фармацевт. образованию.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. [В 2 кн.] Кн. 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2018. – 214, [1] с. : ил. – (Бакалавр. Академический курс). – Рек. УМО высш. образования. – Рек. М-вом образования и науки РФ.
3. Медицинская химия : нац. учебник : для студентов высш. учеб. заведений – мед. ун-тов, ин-тов и акад. / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др. ; под ред. В.А. Калибабчук. – 3-е изд., испр. – Киев : Медицина, 2017. – 399 с. : ил., табл. – Утв. М-вом образования и науки Украины.
4. Общая и бионеорганическая химия : пособие / В.П. Хейдоров [и др.] ; под ред. В.П. Хейдорова. – Витебск : [ВГМУ], 2023. – 524, [1] с. – Режим доступа: https://www.elib.vsmu.by/bitstream/123/24676/1/Obshchaia_i_bioneorganicheskaia_khimiia_Khejdorov-VP_2023.pdf. – Дата доступа: 17.06.2023.
5. Руководство к лабораторным занятиям по общей химии : учеб.-метод. пособие для студентов 1 курса лечеб. фак-та учреждений высш. мед. образования / Л. В. Чернышева [и др.]. – Гомель : ГомГМУ, 2019. – 144 с. – Режим доступа: http://elib.gsmu.by/handle/GomSMU/4752. – Дата доступа: 17.06.2023.
6. Ткачев, С.В. Общая химия : учеб. пособие для студентов учреждений высш. образования по специальностям "Лечеб. дело", "Педиатрия", "Стоматология", "Мед.-профилакт. дело" / С.В. Ткачев, В.В. Хрусталев. - Минск : Вышэйшая школа, 2020. - 494, [1] с. : ил., табл. - Допущено М-вом образования Респ. Беларусь.