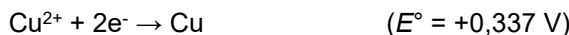


ELEKTROGRAVIMETRICKÉ, COULOMETRICKÉ A CHELATOMETRICKÉ STANOVENÍ MĚDI

Elektrogravimetrické a coulometrické stanovení Cu je založeno na redukci měďnatých iontů na platinové síťkové katodě v kyselém prostředí:



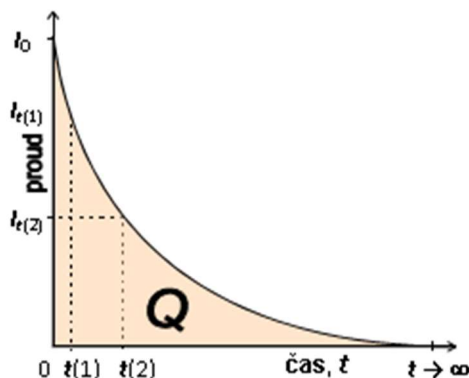
Při elektrogravimetrickém stanovení se obsah mědi určí z přírůstku hmotnosti katody, na které se elektrolýzou kvantitativně vyloučí měď ze vzorku.

Coulometrie za konstantního potenciálu umožňuje určit obsah mědi z náboje potřebného na kvantitativní vyloučení kovu ze vzorku. Proud při elektrolýze za konstantního potenciálu exponenciálně klesá s časem podle vztahu:

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

kde I_0 je proud na počátku elektrolýzy (v čase $t = 0$), k je koeficient přenosu hmoty (závisí na ploše elektrody, difúzním koeficientu, objemu analyzovaného roztoku a tloušťce difúzní vrstvy).

Celkový náboj potřebný k úplnému vyloučení analytu z roztoku je určen plochou pod I - t křivkou:



$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt = \int_0^{\infty} I_0 e^{-kt} dt = \frac{I_0}{k}$$

Hodnota koeficientu k a počátečního proudu I_0 se určí z parametrů přímky:

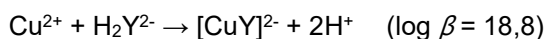
$$\ln I_t = \ln I_0 - kt$$

Hmotnost Cu (m , v gramech) se vypočítá z Faradayova zákona:

$$m = \frac{M}{zF} Q$$

kde M je molekulová hmotnost Cu ($63,55 \text{ g mol}^{-1}$), z - počet vyměněných elektronů, F - Faradayova konstanta (přesně $96\,485,3321233100184 \text{ C mol}^{-1}$), Q - náboj (C).

Chelatometrické stanovení využívá reakce měďnatých iontů s Chelatonem 3 (disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny, EDTA) za vzniku stabilního komplexu:



K určení bodu ekvivalence se používá metalochromní indikátor murexid (amonná sůl purpurové kyseliny), který tvoří žlutooranžový komplex s ionty Cu^{2+} (méně stabilní než komplex $[\text{CuY}]^{2-}$). Ke konci titrace, kdy jsou veškeré volné ionty Cu^{2+} vázány do komplexu s Chelatonem 3, je indikátor vytěsněn z komplexu s mědí $[\text{CuInd}]$. Volná forma indikátoru má modrofialové zbarvení v alkalickém prostředí (upraví se amoniakálním pufrem). Barevný přechod v bodě ekvivalence je ostřejší, přidá-li se menší množství indikátoru.

ÚKOL: STANOVTE OBSAH MĚDI VE VZORKU ELEKTROGRAVIMETRIÍ A CHELATOMETRICKOU TITRACÍ. VÝSLEDKY POROVNEJTE.

Přístroje a pomůcky:

laboratorní zdroj (HY3003D nebo MPS3003D), platinová síťková elektroda (katoda), platinová spirálová anoda, sušárna, exsikátor, analytické váhy, nálevky, hodinové sklo, titrační baňky, byreta, pipety (2 a 5 ml), kádinky, odměrný válec (100 ml).

Chemikálie:

2M-H₂SO₄, ethanol (s 5 % methanolu), HNO₃ (1:1), 0,2M-NH₄OH, zředěná octová kyselina, roztok K₄[Fe(CN)₆], Chelaton 3 (pevný), amoniakální tlumivý roztok (Schwarzenbachův), murexid (s NaCl, 1:100)

A. Elektrogravimetrické stanovení Cu

Postup:

Platinovou nebo uhlíkovou síťkovou elektrodu opláchneme destilovanou vodou a ethanolem, položíme ji na hodinové sklo a vysušíme v sušárně vyhřáté na 100 °C asi 5 min. Ze sušárny přeneseme elektrodu na sklíčku do exsikátoru a necháme ji vychladnout. Na analytických vahách zvážíme elektrodu s přesností na desetiny mg.

Zváženou elektrodu upevníme do držáku elektrod společně s platinovou spirálovou elektrodou. Do 250 ml kádinky připravíme roztok elektrolytu: 5 ml 2M-H₂SO₄, přibližně 180 ml destilované vody a vložíme míchadlo. Ze 100 ml odměrné baňky se vzorkem, kterou jsme předem doplnili po rysku a homogenizovali, odebereme přesně 20 ml do kádinky s elektrolytem. Elektrody ponoříme do roztoku tak, aby celá síťka pracovní elektrody byla pod hladinou roztoku. V případě potřeby přilijeme destilovanou vodu. Zapneme míchání. Míchadlo nesmí narážet do elektrod. Pracovní elektrodu zapojíme ke zdroji proudu jako katodu (záporný pól, černá svorka), Pt spirálovou elektrodu jako anodu (kladný pól, červená svorka). Na zdroji proudu nastavíme regulátory napětí na maximum, zapneme síťový spínač (POWER) a regulátory proudu nastavíme konstantní proud 0,1 A. Elektrolyzu necháme probíhat asi 30 minut.

Konec elektrolyzy určíme kapkovací reakcí: ke kapce elektrolyzovaného roztoku přidáme kapku 0,2M-NH₄OH (neutralizace) a pak kapku octové kyseliny a hexakynoželeznanu draselného. Nevznikne-li hnědé zbarvení, ukončíme elektrolyzu: zdroj proudu vypneme tlačítkem POWER a katodu s vyloučenou mědí ihned opatrně vyjmeme z roztoku, opláchneme destilovanou vodou a ethanolem. Pak ji na hodinovém skle vysušíme v sušárně při 100 °C (asi 5 min) a po vychladnutí v exsikátoru ji zvážíme. Měď z elektrody rozpustíme ve zředěné kyselině dusičné (1:1) a elektrodu důkladně opláchneme destilovanou vodou.

B. Chelatometrické stanovení Cu²⁺

Postup:

a) Příprava 100 ml odměrného roztoku 0,05 mol l⁻¹ Chelatonu 3

Na analytických vahách s přesností na desetinu miligramu navážíme předem vypočítané množství Chelatonu 3, kvantitativně převedeme do 100 ml odměrné baňky a přidáme destilovanou vodu asi na 90 % objemu. Po úplném rozpuštění pevné fáze doplníme roztok vodou po značku a důkladně homogenizujeme.

b) Titrace Cu^{2+}

Vzorek ve 100 ml odměrné baňce doplníme destilovanou vodou po rysku a důkladně promícháme. Do 250 ml titrační baňky odpipetujeme 10 ml vzorku, přidáme asi 100 ml destilované vody, indikátor murexid a titrujeme odměrným roztokem $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Chelatonu 3 ze žlutooranžové barvy do jemně fialového nádechu těsně před bodem ekvivalence. Pak přidáme 2 ml Schwarzenbachova pufru a roztok dotitrujeme ze žlutozeleného do modrofialového zbarvení. Titraci opakujeme nejméně třikrát.

VÝPOČET:

Z hmotnostního přírůstku elektrody vypočítejte hmotnostní koncentraci mědi ve vzorku a vyjádřete ji v mg/100 ml.

$$M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,24 \text{ g/mol}$$

Z průměrné spotřeby odměrného roztoku chelatonu 3 vypočítejte hmotnostní koncentraci mědi ve vzorku a vyjádřete ji v mg/100 ml.

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$$

OTÁZKY:

1. Vysvětlíte princip elektrogravimetrického a coulometrického stanovení látky při konstantním potenciálu pracovní elektrody.
 2. Jaké látky lze v principu stanovit elektrogravimetricky?
 3. Objasněte pojmy rozkladné napětí a proudový výtěžek.
 4. Jak určíte celkový elektrický náboj potřebný ke kvantitativní elektrochemické přeměně analytu při potenciostatické coulometrii?
 5. Vypočtete obsah mědi ve vzorku, jestliže náboj potřebný na její vyredukování je 94,52 C.
 6. Co je to chelatometrie?
 7. Napište obecnou rovnici pro vznik chelátu z iontu kovu a Chelatonu 3.
 8. Proč je stechiometrie této reakce 1:1?
 9. Vysvětlíte princip indikace bodu ekvivalence v chelatometrii pomocí metalochromních indikátorů.
 10. Z čeho se skládá Schwarzenbachův tlumivý roztok a pro jaké pH je vhodný (kyselé/alkalické)?
-