

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.

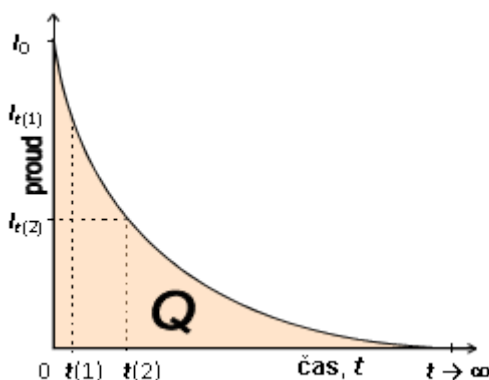
Coulometrie za konstantního potenciálu umožňuje určit obsah mědi z náboje potřebného na kvantitativní vyloučení kovu ze vzorku. Proud při elektrolýze za konstantního potenciálu exponenciálně klesá s časem podle vztahu:

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

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:

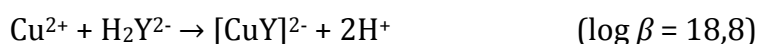
$$\ln I_t = \ln I_0 - kt$$

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 elektronů, F - Faradyova konstanta ($96484,56 \text{ C mol}^{-1}$), Q - náboj (C).

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



K určení bodu ekvivalence se používá metalochromní indikátor murexid (amonná sůl kyseliny purpurové), 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, 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 v předloženém vzorku elektrogravimetrií a chelatometrickou titrací na indikátor murexid. 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)

Pracovní postup:

1. Elektrogravimetrické stanovení Cu

Platinovou nebo uhlíkovou síťkovou elektrodu opláchněte destilovanou vodou a ethanolem, položte na hodinové sklo a vysušte v sušárně vyhřáté na 100 °C asi 5 min. Ze sušárny přeneste elektrodu na sklíčku do exsikátoru a nechte vychladnout. Na analytických vahách zvažte elektrodu s přesností na desetiny mg.

Zváženou elektrodu upevněte do držáku elektrod společně s platinovou spirálovou elektrodou. Do 250 ml kádinky připravte roztok elektrolytu: 5 ml 2M-H₂SO₄, přibližně 180 ml destilované vody a vložte míchadlo. Ze vzorku ve 100 ml odměrné baňce, který byl předem doplněn po rysku a homogenizován, odeberte přesně 20 ml do kádinky s elektrolytem. Elektrody ponořte do roztoku tak, aby celá síťka pracovní elektrody byla pod hladinou roztoku. V případě potřeby přilijte destilovanou vodu. Zapněte míchání. Míchadlo nesmí narážet do elektrod. Pracovní elektrodu zapojte ke zdroji proudu jako **katodu** (záporný pól, **černá svorka**), Pt spirálovou elektrodu jako **anodu** (kladný pól, **červená svorka**). Na zdroji proudu nastavte regulátory napětí na maximum, zapněte síťový spínač (POWER) a regulátory proudu nastavte konstantní proud 0,1 A. Elektrolyzu nechte probíhat asi 30 minut.

Konec elektrolyzy určete kapkovací reakcí: ke kapce elektrolyzovaného roztoku přidejte kapku 0,2M-NH₄OH (neutralizace) a pak kapku kyseliny octové a hexakynožeželeznatanu draselného. Nevznikne-li hnědé zbarvení, ukončete elektrolyzu: zdroj proudu vypněte tlačítkem POWER a katodu s vyloučenou mědí ihned opatrně vyjměte z roztoku, opláchněte destilovanou vodou a ethanolem. Pak ji na hodinovém skle vysušte v sušárně při 100 °C (asi 5 min) a po vychladnutí v exsikátoru ji zvažte. Měď z elektrody rozpustěte ve zředěné kyselině dusičné (1:1) a elektrodu důkladně opláchněte destilovanou vodou.

2. Chelatometrické stanovení Cu

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

Na analytických vahách s přesností na desetinu miligramu navažte předem vypočítané množství chelatonu 3, kvantitativně převedte do 100 ml odměrné baňky a přidejte destilovanou vodu asi na 90 % objemu. Po úplném rozpuštění pevné fáze doplňte roztok vodou po značku a důkladně homogenizujte.

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

b) Titrace Cu^{2+}

Vzorek ve 100 ml odměrné baňce doplňte destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchejte. Do 250 ml titrační baňky odpipetujte 10 ml vzorku, přidejte asi 100 ml destilované vody, indikátor murexid a titrujte odměrným roztokem 0,05M chelatonu 3 ze žlutooranžové barvy do jemně fialového nádechu těsně před bodem ekvivalence. Pak přidejte 2 ml Schwarzenbachova pufru a roztok dotitrujte ze žlutozeleného do modrofialového zbarvení. Titraci opakujte nejméně třikrát.

Vyhodnocení výsledků

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

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 ke cvičení:

1. Vysvětlete princip elektrogravimetrického a coulometrického stanovení látky při konstantním potenciálu pracovní elektrody. Jaké látky lze v principu stanovit elektrogravimetricky?
2. Objasněte pojmy rozkladné napětí a proudový výtěžek.
3. Jak určíte celkový elektrický náboj potřebný ke kvantitativní elektrochemické přeměně analytu při potenciostatické coulometrii?
4. Vypočtete obsah mědi ve vzorku, jestliže náboj potřebný na její vyredukování je 94,52 C.
5. Vysvětlete princip indikace bodu ekvivalence v chelatometrii pomocí metalochromních indikátorů.