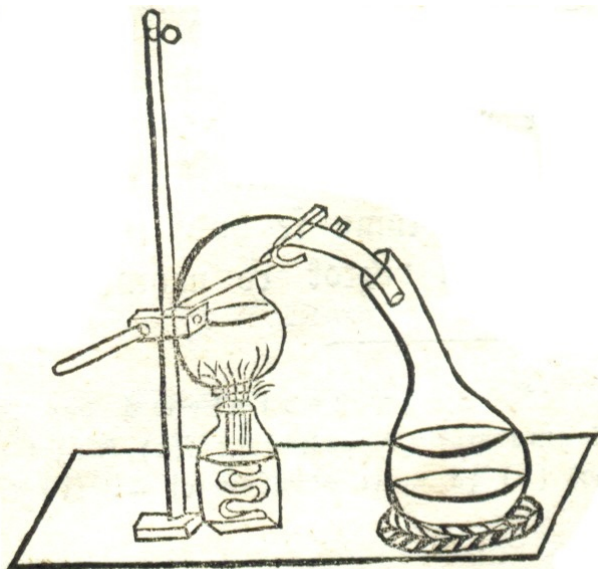

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

Praktikum z klasických metod analýzy

Karel Nesměrák

2. vydání



Praha 2006

Obsah

ÚVOD	1
Vážková analýza	1
Odměrná analýza	2
NÁVODY K ÚLOHÁM	3
Úloha 1. Stanovení železa ve formě oxidu železitého	3
Úloha 2. Příprava a standardizace 0,5 mol dm ⁻³ odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové	4
Úloha 3. Příprava a standardizace 0,5 mol dm ⁻³ odměrného roztoku hydroxidu sodného	5
Úloha 4. Stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné	6
Úloha 5. Stanovení molární hmotnosti uhličitanu nerozpustného ve vodě	7
Úloha 6. Stanovení zinku titrací hexakyanoželeznatanem draselným	8
Úloha 7. Stanovení zinku v zinkové masti	9
Úloha 8. Bromátometrické stanovení kyseliny askorbové	10
Úloha 9. Reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu	12
Úloha 10. Rozbor mosazi	13
POUŽITÁ A DOPORUČENÁ LITERATURA	16

Úvod

O přemnohých sice vědách, obzvláště pak o lučbě platí ono velmi pravdivé přísloví: „Učení bez konání, prázdné bubnování“; nebo nikde učení tak nedokonalé a nepochopitelné není, jako v nauce lučební, neprovází-li je praktické konání a zkoušení.

Karel Slavoj Amerling, 1843

Výběrové praktikum z klasických metod analýzy je určeno k prohloubení praktické experimentální zručnosti v gravimetrických a volumetrických technikách chemické analýzy. Je určeno především těm posluchačům, kteří si chtějí prakticky vyzkoušet a osvojit některé méně běžné techniky klasické analytické chemie.

Přestože v současnosti je většina analytických problémů řešena s využitím instrumentálních analytických metod, neztrácí klasické metody analýzy nic na svém významu. Na rozdíl od finančně náročných instrumentálních technik, jejichž provoz a obsluha navíc vyžadují značné zaškolení pracovníka, provedení vážkového nebo odměrného stanovení může být v mnoha případech výhodnější jak z ekonomického, ale i časového hlediska. Dále se klasické techniky stále uplatňují při analýzách méně běžných analytů nebo analýzách, které se provádí jen sporadicky.

Navíc analytický chemik by měl být, i při znalosti a rutinním provádění instrumentální analýzy, schopen provést analýzu klasickým způsobem, nebo• ta stále patří k základům jeho oboru.

Vážková analýza

Vážková analýza neboli gravimetrie (z lat. *gravis* = těžký, řec. = měřit) zahrnuje všechny analytické techniky, při nichž se z měření hmotnosti nebo jejich změn stanovuje kvantitativní složení vzorku. Vážková analýza patří k nejstarším kvantitativním analytickým technikám. Jako zajímavost lze uvést, že vážková analýza založená na vzniku a vážení nerozpustných sraženin byla rozvinuta na počátku 19. století, a to bez znalosti správného chemického složení těchto sraženin a stechiometrie reakcí. Gravimetrické faktory byly v té době stanovovány experimentálně, na základě sražení známé hmotnosti čistého analytu – tedy dnešní terminologií s využitím externích standardů.

Přesto, že pro svoji časovou náročnost patří v praxi k již velmi málo využívaným technikám, jedná se o techniku s velikou předností – vážková analýza je jednou z mála analytických technik přímo založených na základních jednotkách soustavy SI (hmota a látkové množství). Při analýze se manipuluje s celým množstvím analytu a nikoliv jen s nějakou jeho poměrnou částí. Vážková analýza je pro svoji vysokou přesnost

v současnosti stále používána jako jedna z technik při validaci nových analytických postupů nebo při kontrole standardních referenčních materiálů.

Z vážkové analýzy byly do praktika zahrnuty celkem tři úlohy. První je vážkové stanovení železa ve formě oxidu železitého (úloha 1), sloužící k procvičení klasické techniky, včetně filtrace papírovým filtrem a jeho následným zpopelněním. Další úlohou je elektrogravimetrické stanovení mědi (úloha 10/②), při níž se vyloučení stanovované látky dosáhne elektrickým proudem přímo na platinovou elektrodu. V tomto případě se tedy váží přímo samotný analyt. Třetím gravimetrickým stanovením je stanovení zinku (úloha 10/④), při němž se zinek sráží jako fosforečnan zinečnato-amonný, který se zachytí na filtračním kelímku a následně váží. Navíc lze fosforečnan zinečnato-amonný snadno žiháním převést na difosforečnan zinečnatý, rovněž vhodný pro vážkové stanovení. Lze tak při jednom stanovení získat dva výsledky.

Odměrná analýza

Odměrná analýza neboli volumetrie (lat. *volumen* = objem; název titrace je odvozen z franc. *titre* = hodnota) je analytická technika, v níž se kvantitativní složení vzorku stanovuje na základě změn objemu roztoku činidla o známé koncentraci, které reaguje stechiometricky s analytem. Odměrná analýza se objevila na počátku 19. století, ale protože na rozdíl od gravimetrie vyžadovala hlubší a přesnější znalost stechiometrie, termodynamiky a chemických rovnováh, došlo k jejímu rozšíření až na přelomu 19. a 20. století. Největšího rozkvětu dosáhla odměrná analýza v první polovině 20. století. Pro široký rozsah analytů, schopnost stanovení několika analytů vedle sebe, jednoduché provedení a možnost provádění sériových analýz, byla odměrná analýza po dlouhou dobu nejpoužívanější analytickou technikou. Dosud zůstává v používání u celé řady stanovení.

Odměrná stanovení vybraná pro praktikum zahrnují všechny typy volumetrických analýz. Na stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné (úloha 4) je demonstrován vhodný výběr acidobazických indikátorů, umožňující tak stanovení dvou látek vedle sebe. Acidobazické stanovení molární hmotnosti uhličitanu nerozpustného ve vodě (úloha 5) je ukázkou využití retitrace (zpětné titrace).

Ze srážecích titrací bylo vybráno méně běžné stanovení zinku titrací hexakvanoželeznanem draselným (úloha 6), a to jak přímým, tak nepřímým způsobem.

Možnost využití chelatometrie ke stanovení složek farmaceutických preparátů je demonstrována stanovením oxidu zinečnatého v zinkové masti (úloha 7).

Z oxidačně-redukčních titrací je zařazena bromatometrie (úloha 8), jodometrie (úloha 10/③) a zajímavé reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu vedle sebe (úloha 9).

Konečně je zařazeno i komplexometrické stanovení zinku v přítomnosti mědi (úloha 10/⑤), jejíž rušící vliv se odstraní maskováním thiomocovinou.

Návody k úlohám

Úloha 1. Stanovení železa ve formě oxidu železitého

Při vážkovém stanovení železa se železité ionty nejčastěji srážejí amoniakem jako hydroxid železitý. Protože tato sloučenina nemá definované složení, převádí se žiháním na oxid železitý konstantního složení. Hydroxid železitý je typická amorfní sloučenina, která snadno tvoří koloidní roztok. Aby se jeho tvorbě zabránilo, provádí se srážení za horka v přítomnosti elektrolytu – chloridu amonného. Při promývání je pak nutno chloridové ionty pečlivě vymýt, jinak by se při žihání tvořil těkavý chlorid železitý a došlo by ke ztrátám. Žihání se provádí při teplotě asi 1000 °C, kdy vzniklý oxid železitý již není hydrogroskopický a ještě neprobíhá redukce na oxid železnato-železitý



Je-li v analyzovaném vzorku železo přítomno ve formě železnatých iontů, neprobíhalo by srážení železa amoniakem kvantitativně. Proto se před srážením provede oxidace případných železnatých iontů zahřátím vzorku s kyselinou dusičnou.

Reagencie

- zředěný amoniak (1:3) NH_3
- konc. kyselina dusičná HNO_3
- 30% roztok chloridu amonného NH_4Cl

Provedení

Roztok vzorku v 50 ml odměrné baňce se doplní po rysku a důkladně promíchá. Z takto připraveného vzorku se do vhodné veliké kádinky odpipetuje 10,00 ml vzorku a zředí se vodou na 100 až 150 ml. Přidají se asi 2 ml 30% roztoku chloridu amonného a roztok se zahřeje téměř k varu; následně se přidá asi 1 ml koncentrované kyseliny dusičné. Poté se sráží zředěným amoniakem, který se přidává z pipety po kapkách za stálého míchání tak dlouho, až je amoniaku mírný nadbytek (po vyfouknutí je nad roztokem v kádince zřetelně cítit). Sraženina hydroxidu železitého se nechá sednout a čirá kapalina nad sraženinou se zfiltruje kvantitativním filtrem Filtrak č. 389. Sraženina v kádince se promyje dekantací horkou vodou a poté se kvantitativně převede na filtr. Sraženina na filtru se dále promývá horkou vodou, dokud odtékající filtrát dává reakci na chloridové ionty s roztokem dusičnanu stříbrného. Filtr s promytou sraženinou se sbalí a vloží do porcelánového žihacího kelímku (předem vyžihávaného za stejných podmínek do konstantní hmotnosti). Filtr se opatrně vysuší, spálí na plynovém kahanu a vyžihá do konstantní hmotnosti v muflové pecce při druhém stupni po dobu půl hodiny.

Výsledek

Vyvážené množství oxidu železitého se pomocí gravimetrického faktoru přepočítá na procentuální obsah železa v původním vzorku.

Úloha 2. Příprava a standardizace 0,5 mol dm⁻³ odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové

Z praktických důvodů se jako odměrný roztok pro acidimetrická stanovení používá nejčastěji kyselina chlorovodíková. Koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou o vysoké čistotě lze snadno získat, vznikající chloridy jsou rozpustné ve vodě a kyselina je i ve zředěném roztoku stálá.

Odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové se připravuje ředěním vypočítaného množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové destilovanou vodou. Protože nelze připravit roztok o přesné koncentraci, je třeba stanovit titr tohoto odměrného roztoku. Jako základní látka se obvykle používá dekahydrát tetraboritanu sodného, který ve vodném roztoku podléhá hydrolyze podle rovnice



Uvolněné hydroxidové ionty jsou při titraci neutralizovány kyselinou chlorovodíkovou.

Reagencie

- 35% kyselina chlorovodíková HCl
- pevný tetraboritan sodný Na₂B₄O₇ · 10 H₂O
- roztok methylové červeně

Provedení

Z údaje o koncentraci na zásobní lahvi s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou se vypočítá množství potřebné k přípravě 1 litru odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol dm⁻³. Vypočítané množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové se v digestoři odměří odměrným válcem, spláchne se do odměrné baňky o objemu 1 litru a doplní vodou po rysku. Po dokonalém promíchání se připravený odměrný roztok přelije do zásobní lahve.

Ke stanovení titru se odváží asi 2 g tetraboritanu sodného přesně, spláchne se do titrační baňky a zředí se vodou na celkový objem asi 50 ml. Po rozpuštění tetraboritanu sodného (případně za tepla) se přidá několik kapek methylové červeně a titruje se připraveným odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové byretou objemu 25 ml do prvního červeného zabarvení.

Úloha 3. Příprava a standardizace 0,5 mol dm⁻³ roztoku hydroxidu sodného

Při přípravě odměrných roztoků pro alkalimetrická stanovení se nejčastěji používá hydroxid sodný. Jelikož i nejčistší substance obsahují malá množství síranů, chloridů, uhličitánů a vody, nelze připravit roztok o přesné koncentraci pouze navážením substance. Kromě toho se obvykle používají odměrné roztoky hydroxidů prosté uhličitánů. Nejčastěji se vychází z koncentrovaného 44% roztoku hydroxidu sodného, ve kterém je uhličitán sodný takřka nerozpustný. Po odfiltrování vyloučeného uhličitánu sodného se z čiré kapaliny naředěním destilovanou vodou prostou oxidu uhličitého připraví odměrný roztok hydroxidu sodného o požadované koncentraci.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem je třeba stanovit titr připraveného odměrného roztoku hydroxidu sodného. Jako základní látka se nejčastěji používá dihydrát kyseliny š•avelové.



Přestože kyselina š•avelová ve vodných roztocích disociuje ve dvou stupních, nelze pro malou hodnotu poměru disociačních konstant K_{a1}/K_{a2} titrovat tuto kyselinu odděleně ve dvou stupních. Obvykle se jako indikátor volí methylová oranž. Před bodem ekvivalence se pro zřetelný přechod indikátoru k roztoku v titrační baňce přidává 20% roztok chloridu vápenatého, který z kyseliny š•avelové uvolní úplně disociovanou kyselinu chlorovodíkovou podle rovnice



Reagencie

- 44% roztok hydroxidu sodného NaOH
- pevný dihydrát kyseliny š•avelové $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 20% roztok chloridu vápenatého CaCl_2
- roztok methylové oranže

Provedení

Vypočítá se množství 44% roztoku hydroxidu sodného potřebné k přípravě 1 litru odměrného roztoku tohoto hydroxidu o koncentraci 0,5 mol dm⁻³. Vypočítané množství 44% roztoku hydroxidu sodného se v digestoři odměří odměrným válcem, spláchne se do odměrné baňky objemu 1 litru a doplní vodou po rysku. Po dokonalém promíchání se připravený odměrný roztok přelije do zásobní lahve.

Ke stanovení titru se odváží asi 0,6 g dihydrátu kyseliny š•avelové přesně, spláchne se do titrační baňky a zředí se vodou na celkový objem asi 50 ml. Po rozpuštění kyseliny (rozpuštění probíhá velmi pomalu, roztok je možno zahřát) se přidá několik kapek methylové oranže a titruje se připraveným odměrným roztokem hydroxidu sodného z byrety objemu 25 ml. Před bodem ekvivalence se přidá 10 ml 20% roztoku chloridu vápenatého a dotitruje se do žlutého zabarvení indikátoru.

Úloha 4. Stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné

Kyselina sírová je silná kyselina, kterou lze titrovat pouze přímo do druhého disociačního stupně ($K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-3}$). Při její titraci silnou zásadou dochází k tvorbě její neutrálně reagujících solí, a proto při titraci můžeme použít kterýkoliv acidobazický indikátor, není-li roztok zkoumané kyseliny zředěnější než $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} .

Kyselina fosforečná je trojsytná kyselina, jejímž disociačním stupňům přísluší konstanty $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ a $K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$. Protože hodnota K_{a3} je příliš malá, může se ve vodném prostředí tato kyselina titrovat jako dvojsytná. Hodnota titračního exponentu v prvním stupni je $pT_1 = 4,4$; a v tom případě je v ekvivalenci v titrovaném roztoku přítomen disociovaný dihydrogenfosforečnan sodný. To znamená, že kyselinu fosforečnou lze titrovat též jako jednosytnou s použitím methylové oranže jako indikátoru. Titruje-li se kyselina fosforečná jako dvojsytná, je hodnota $pT_2 = 9,3$; v tomto případě je v ekvivalenci v titrovaném roztoku přítomen disociovaný hydrogenfosforečnan sodný a jako indikátor lze použít fenolftaleinu. K potlačení hydrolyzy přítomného hydrogenfosforečnanu sodného se přidává pevný chlorid sodný, pak je přechod indikátoru výraznější a případná chyba stanovení nižší.

Výše uvedených skutečností lze využít při stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné. Při titraci vzorku za použití methylové oranže jako indikátoru je kyselina sírová ztitrována do obou disociačních stupňů, zatímco kyselina fosforečná jen do prvního disociačního stupně.



Při titraci vzorku za použití fenolftaleinu jako indikátoru jsou obě kyseliny ztitrovány do druhého disociačního stupně.



Z rozdílů spotřeb prvního a druhého stanovení lze tedy vypočítat obsah kyseliny fosforečné a ze znalosti celkové spotřeby v prvním stanovení i obsah kyseliny sírové.

Reagencie

- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok hydroxidu sodného NaOH
- roztok methylové oranže
- roztok fenolftaleinu
- pevný chlorid sodný NaCl

Provedení

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, zředí se vodou asi na 50 ml a přidají se dvě až tři kapky roztoku methylové oranže. Titruje se z byrety 25 ml odměrným roztokem hydroxidu sodného do žlutého zbarvení roztoku.

Druhé stanovení se provede obdobným způsobem s použitím fenolftaleinu jako indikátoru, do titrační baňky se navíc přidá pevný chlorid sodný v takovém množství, aby se vytvořil jeho nasycený roztok. Titruje se do sytě červeného zbarvení roztoku.

Výsledek

Ze získaných spotřeb titračního činidla se vypočítá procentuální obsah kyseliny sírové a kyseliny fosforečné ve vzorku.

Úloha 5. Stanovení molární hmotnosti uhličitanu nerozpustného ve vodě

Uhličitany nerozpustné ve vodě (obvykle uhličitany kovů alkalických zemin) lze stanovit tak, že se vzorek rozpustí ve známém množství odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové a její nezreagované množství se stanoví retitrací odměrným roztokem hydroxidu sodného na methylovou oranž jako indikátor. Odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové se přidává vždy asi o jednu čtvrtinu více, než je třeba k rozpuštění uhličitanu. Za předpokladu, že se jedná o stoprocentní uhličitán, lze ze získaných výsledků stanovit jeho molární hmotnost

Reagencie

- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové HCl
- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok hydroxidu sodného NaOH
- roztok methylové oranže

Provedení

Odváží se asi 0,5 g vzorku uhličitanu přesně, převede se do titrační baňky a z byrety se přidá přesně 25,00 ml odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Směs v titrační baňce se krátce povaří, aby se všechn pevný vzorek rozpustil.

Vzniklý roztok se zředí vodou na celkový objem 50 ml, přidají se dvě až tři kapky roztoku methylové oranže a nezreagované množství kyseliny chlorovodíkové se retitruje odměrným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ z byrety 25 ml. Titruje se do žlutého zbarvení indikátoru.

Výsledek

Ze získaných výsledků se vypočítá molární hmotnost stanovovaného uhličitanu.

Úloha 6. Stanovení zinku titrací hexakynoželeznanem draselným

Při titraci zinečnatých iontů odměrným roztokem hexakynoželeznanu draselného (ferrokyanidu) vzniká podvojná sůl hexakynoželeznan zinečnato-draselný.



Vznikající hexakynoželeznan zinečnato-draselný se zprvu vylučuje ve formě gelu, teprve později vypadává ve formě sraženiny. Vypadávání sraženiny lze urychlit přidávkou elektrolytu (síranu amonného) nebo zvýšenou teplotou. Výhodné je i nepřímé stanovení přidáním nadbytku odměrného roztoku hexakynoželeznanu draselného ke vzorku a následná retitracce odměrným roztokem zinku.

Jako indikátor se obvykle používá difenylamin. K titrovanému roztoku se přidá malé množství hexakynoželeznanu draselného (který nesráží zinečnaté ionty) a indikátor v tomto prostředí vykazuje modro-fialové zbarvení. Při přidávku nadbytku hexakynoželeznanu (za bodem ekvivalence) dojde ke snížení oxidačně-redukčního potenciálu dvojice $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ a vymizení modro-fialového zbarvení difenylaminu.

Reagencie

- $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok hexakynoželeznanu draselného $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Odměrný roztok se připraví přesným odvážením 10,557 g trihydrátu hexakynoželeznanu draselného $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, po převedení do odměrné baňky o objemu 1 litr se přidá 0,2 g uhličitanu sodného a baňka se doplní po rysku. Roztok se uchovává v tmavé lahvi. Trihydrát hexakynoželeznanu draselného se připraví překrytým preparátů čistoty p. a. a uchováním v prostředí 70 % relativní vlhkosti v exsikátoru nad nasyceným roztokem chloridu draselného a sacharózy.
- 1% roztok hexakynoželeznanu draselného $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Uchovává se v tmavé lahvi, spotřebuje se nejdéle do 5 dnů.
- $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok síranu zinečnatého ZnSO_4
Odměrný roztok se připraví přesným odvážením 3,269 g zinku p.a. a jeho rozpuštěním v nadbytku zředěné kyseliny sírové (1:1) přímo v odměrné baňce objemu 1 litr, roztok se po rozpuštění doplní na 1 litr vodou.
- 1% roztok difenylaminu
Roztok se připraví rozpuštěním 1 g difenylaminu ve 100 ml konc. kyseliny sírové.

- 1,5 mol dm⁻³ roztok kyseliny sírové H₂SO₄
- pevný síran amonný (NH₄)₂SO₄

Provedení

① *Přímá titrace při 60 °C*

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, přidá se 40 ml 1,5 mol dm⁻³ roztoku kyseliny sírové a asi 1 g pevného síranu amonného. Roztok se ohřeje na teplotu 60 °C, přidají se 4 kapky 1% roztoku hexakvanoželezitanu draselného a 2 kapky roztoku difenylaminu a roztok se titruje odměrným roztokem hexakvanoželezitanu draselného z byrety 25 ml. Přibližně 0,5 ml před ekvivalenčním bodem dojde ke změně zbarvení indikátoru z modro-fialového na bílo-zelené; jedná se o falešný ekvivalenční bod, barva indikátoru se po několika sekundách vrátí zpět na modro-fialovou. Dále je třeba přidávat titrační činidlo po kapkách. Skutečné bílo-zelené zbarvení bodu ekvivalence je stále nejméně 30 sekund.

② *Retitrace při laboratorní teplotě*

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, přidá se 40 ml 1,5 mol dm⁻³ roztoku kyseliny sírové a asi 1 g pevného síranu amonného. Dále se přidají 4 kapky 1% roztoku hexakvanoželezitanu draselného a 2 kapky roztoku difenylaminu a konečně pomalu a za stálého intenzivního míchání 25,00 ml odměrného roztoku hexakvanoželezitanu draselného. Roztok se nechá asi 2 minuty ustát a nadbytek odměrného roztoku hexakvanoželezitanu se retitruje odměrným roztokem síranu zinečnatého z byrety 25 ml, až se barva indikátoru změní z bílo-zelené do modro-fialové.

Výsledek

Ze získaných výsledků se vypočítá procentuální obsah zinku ve vzorku.

Úloha 7. Stanovení zinku v zinkové masti

Komplexometrické (chelatometrické) titrace byly do analytické chemie zavedeny kolem roku 1949 Geroldem Schwarzenbachem. Hlavním zástupcem titračních činidel se stala disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny, označovaná jako nejvýznamnější látka analytické chemie ve 20. století. Komplexometrické titrace se vyznačují celou řadou výhod, např. lze titrovat velmi zředěné roztoky, stanovit rychle a jednoduše řadu kovů, jejichž stanovení jinými metodami by bylo komplikované apod.

Zinek tvoří s EDTA velmi stabilní komplex ($\log K_{ZnY} = 16,5$), a to i ve slabě kyselém prostředí, takže jej lze přímo titrovat již při pH > 4. Jako indikátor se používá vedle Eriochrom černi T také xylenolová oranž.

Zinková mast je dermatologický přípravek užívaný zejména k podpůrné léčbě při hojení ran. Obsah hlavní léčivé složky, jíž je oxid zinečnatý, který má adstringentní účinek, lze provést po převedení zinku do roztoku (rozkladem s kyselinou chlorovodíkovou) chelatometrickou titrací.

Reagencie

- kyselina chlorovodíková
70 g 35% HCl se zředí na 100 ml.
- 0,05 mol dm⁻³ odměrný roztok EDTA
- pevný urotropin
- xylenolová oranž
Směs s NaNO₃ v poměru 1:100.

Provedení

Do 250 ml kuželové baňky se odváží 0,2 g masti přesně. Přidá se 5,0 ml kyseliny chlorovodíkové, do hrdla baňky se vloží malá nálevka a směs se krátce povaří, až se vrstva masti vyjasní. Po vyjmutí a opláchnutí nálevky z hrdla baňky se přidá 100,0 ml vody, dále xylenolová oranž a tolik pevného urotropinu až se roztok zbarví fialovo-růžově. Po přidání dalších 2 g urotropinu se roztok titruje 0,05 mol dm⁻³ odměrným roztokem EDTA do změny fialovo-růžového zbarvení na žluté.

Výsledek

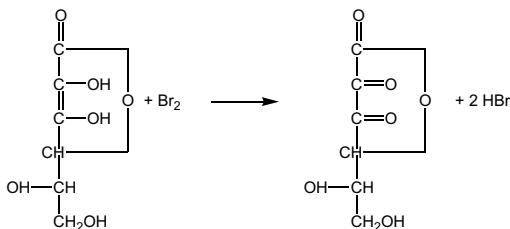
Ze získaných spotřeb odměrného roztoku se vypočítá procentuální zastoupení zinku (vyjádřeného jako ZnO a Zn) ve vzorku.

Úloha 8. Bromátometrické stanovení kyseliny askorbové

Bromátometrická stanovení mají důležité místo zejména v organické analýze. V kyselém prostředí uvolňuje bromičnan reakcí s bromidem elementární brom



Uvolněný brom může reagovat s celou řadou organických látek. Kyselina askorbová (vitamin C) podléhá reakci



K titrovanému roztoku se jako indikátor přidává methylová oranž nebo methylová červeň, které nadbytečný elementární brom rozrušuje a roztok se odbarví. Tento typ indikace je ireversibilní, proto je třeba titrovat za intenzivního míchání.

Tímto způsobem lze stanovit obsah kyseliny askorbové v léčivých přípravcích, například v tabletách Celaskonu (lékopisnou metodou je však mnohem přesnější jodometrické stanovení).

Reagencie

- 0,05 mol dm⁻³ odměrný roztok bromičnanu draselného KBrO₃
Vzhledem k tomu, že bromičnan draselný je základní látkou, připraví se odměrný roztok přímo navážením překrytovaného bromičnanu draselného vysušeného při 150 až 180 °C. Navažuje se 8,3501 g bromičnanu draselného, který se v odměrné baňce doplní vodou na objem 1 litr.
- 4 mol dm⁻³ roztok kyseliny chlorovodíkové HCl
- pevný bromid draselný KBr
- roztok methylové oranže

Provedení

Tableta léčivého přípravku, přesně odvážená, se v titrační baňce rozpustí v přibližně 50 ml vody (případný zákal je způsoben pomocnými látkami z tablety). Dále se přidá asi 0,5 g pevného bromidu draselného. Po jeho rozpuštění se přidá 10 ml kyseliny chlorovodíkové a několik kapek methylové oranže. Titruje se z 25 ml byrety odměrným roztokem bromičnanu draselného, až se roztok právě odbarví.

Výsledek

Ze získaných spotřeb se vypočítá obsah kyseliny askorbové ve vzorku v miligramech a procentech vztažených na váhu tablety.

Úloha 9. Reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu

Pro reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu byla navržena následující metoda. V prvním kroku se manganistan redukuje odměrným roztokem kyseliny š•avelové za katalýzy manganatých iontů



Bod ekvivalence je indikován změnou zbarvení roztoku z hnědo-červené (barva směsi manganistanu s dichromanem) do žluté (barva samotného dichromanu).

Ve druhém stupni je zbylý dichroman redukován odměrným roztokem železnatých iontů na chromitou sůl



K indikaci bodu ekvivalence je v tomto případě používán indikátor difenylamin.

Reagencie

- 0,05 mol dm⁻³ odměrný roztok kyseliny š•avelové (COOH)₂
Protože kyselina š•avelová je základní látkou, lze tento roztok připravit přesným odvážením 6,3033 g dihydrátu kyseliny š•avelové a jeho rozpuštěním v odměrné baňce o objemu 1 litr.
- 0,05 mol dm⁻³ odměrný roztok síranu železnato-amonného Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O
Přesto, že síran železnato-amonný má dostatečně velkou molekulovou hmotnost, bývají jeho preparáty znečištěny izomorfními podvojnými sírany hořečnatými, manganatými případně zinečnatými. Doporučuje se tedy standardizace připraveného odměrného roztoku, např. manganometricky.
- zředěná kyselina sírová (1:1) H₂SO₄
- 0,025 mol dm⁻³ roztok síranu manganatého MnSO₄
- konc. kyselina fosforečná H₃PO₄
- 1% roztok difenylaminu
Roztok se připraví rozpuštěním 1 g difenylaminu ve 100 ml konc. kyseliny sírové.

Provedení

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, přidá se 10 ml kyseliny sírové a 2 ml roztoku síranu manganatého. Roztok se zředí vodou na celkový objem 100 ml a ihned se titruje odměrným roztokem kyseliny š•avelové až se barva směsi změní z hnědo-červené do žluté.

Poté se přidá 5 ml konc. kyseliny fosforečné a titruje se odměrným roztokem síranu železnato-amonného. Před koncem titrace (když je titrovaný roztok slabě zelený) se přidají 3–4 kapky difenylaminu. Roztok se zbarví temně modře a dále se titruje za velmi intenzivního míchání do temně zelené barvy (přechod je velmi pozvolný).

Výsledek

Ze získaných spotřeb se vypočítá zastoupení manganistanu draselného a dichromanu draselného ve vzorku (v mg ml⁻¹).

Úloha 10. Rozbor mosazi

Mosaz je slitina zinku a mědi, případně i dalších kovů. Stanovení obou hlavních složek mosazi lze provést po jejich převedení do roztoku rozkladem s kyselinou dusičnou. Stanovení mědi se provede elektrogravimetricky a zároveň jodometricky. Stanovení zinku pak gravimetricky, srážením s hydrogenfosforečnanem amonným, a zároveň komplexometrickou titrací. Získají se tak vždy dva výsledky: přesným, ale pracným gravimetrickým stanovením a méně přesným, ale rychlým stanovením titračním.

Rozklad vzorku mosazi se provede nejlépe za horka s koncentrovanou kyselinou dusičnou, kdy se složky slitiny převedou na příslušné dusičnany.

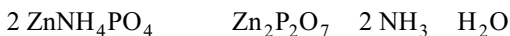
Elektrogravimetrické stanovení mědi je založeno na skutečnosti, že vhodnou elektrochemickou reakcí se stanovovaná látka vylučuje jako tuhý film na inertní elektrodě. Z rozdílu hmotnosti elektrody před a po elektrolyze lze snadno stanovit množství látky.

Jodometrické stanovení měďnatých solí je založeno na reakci, kdy v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí reagují měďnaté ionty s jodidem za uvolnění ekvivalentního množství jódu a vzniku nerozpustného jodidu měďného



Přestože je reakce reversibilní, probíhá za vhodných podmínek zcela kvantitativně zleva doprava. Rovnováhu reakce je tedy nutno posunout směrem doprava dostatečným přebytkem jodidových iontů a udržovat slabě kyselou reakci prostředí (kyselina chlorovodíková však stanovení ruší). Uvolněný jód se titruje odměrným roztokem thiostranu sodného s použitím škrobového roztoku jako indikátoru.

Gravimetrické stanovení zinku se provádí srážením zinečnatých iontů hydrogenfosforečnanem amonným v přítomnosti amonných solí. Z neutrálních roztoků se pak zinečnaté ionty srážejí jako bílá krystalická sraženina fosforečnanu zinečnato-amonného. Ten lze po vysušení použít k vážkovému stanovení. Navíc lze fosforečnan zinečnato-amonný snadno žiháním převést na difosforečnan zinečnatý, rovněž vhodný pro vážkové stanovení



Lze tak při jednom stanovení získat dva výsledky.

Komplexometrické stanovení zinku v přítomnosti mědi je umožněno po odstínění mědi thioamočovinou; pak lze zinek stanovit přímou titrací EDTAna xylenolovou oranž.

Reagencie

- ① • konc. kyselina dusičná HNO_3
- ② • $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztok kyseliny sírové H_2SO_4
 - ethanol
- ③ • $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 - pevný jodid draselný KI
 - 2 mol dm^{-3} roztok kyseliny sírové H_2SO_4
 - roztok škrobu
- ④ • 10% a 1% roztok hydrogenufosforečnanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 - zředěný amoniak (1:1) NH_3
 - 30% roztok chloridu amonného NH_4Cl
 - ethanol
- ⑤ • $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrný roztok EDTA
 - 5% roztok thiomocoviny
 - 10% roztok urotropinu
 - xylenolová oranž
 - Směs s NaNO_3 v poměru 1:100.

Provedení

① Rozklad vzorku

Vzorek mosazi o hmotnosti okolo 1,5 g se odváží na analytických vahách přesně. Následně se provede jeho rozklad za horka v asi 10 ml konc. kyseliny dusičné v malé kádince. Rozložený vzorek se naředí na objem 50 ml vodou a kvantitativně převede přes kvantitativní filtr Filtrak č. 390 do 100 ml odměrné baňky a doplní se vodou po rysku.

② Elektrogravimetrické stanovení mědi

Do 150 ml kádinky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, přidá se 5 ml kyseliny sírové a 90 ml vody. Obsah kádinky se ohřeje na 50°C a kádinka se vloží do elektrolyzátoru. Fischerova síťková platinová elektroda (předem vysušená v sušárně do konstantní hmotnosti a zvážená) se upevní do držáku elektrod jako katoda (ke svorce označené červeným minus). Do držáku pro anodu se upevní platinová spirála. Poté se elektrody ponoří do roztoku tak, aby katoda vyčnívala asi 0,5 cm nad hladinu roztoku.

Přepínač POLE CHANGER se přepne do polohy červené minus. Po zapnutí hlavního vypínače MAIN SWITCH se přepínač topení HEATING nastaví do polohy III. Elektrolytický proud se nastaví přepínačem ELECTROLYSING CURRENT na hodnotu 1 A (příslušné napětí činí přibližně 2~4V) a elektrolyza se provádí po dobu asi 30 minut.

Poté se katoda ponoří hlouběji do roztoku a pokračuje se v elektrolyze po dobu 15 minut (první kontrola kvantitativního vyloučení mědi z roztoku na elektrodu). Následně se

provede druhá zkouška na kvantitativní vyloučení veškeré mědi z roztoku (odebere se jedna kapka roztoku a provede se reakce s hexakyanoželeznatanem draselným).

Když je měď zcela vyloučena, elektrody se vyjmou z roztoku (teprve poté se vypne proud). Elektrody se opláchnou vodou, ethanolom a katoda se vysuší v sušárně při 110 °C do konstantní hmotnosti.

③ *Jodometrické stanovení mědi*

Do jodometrické baňky se odpipetuje 5,00 ml vzorku, přidá se 5 ml kyseliny sírové a 2 g pevného jodidu draselného. Po naředění vodou na objem asi 100 ml se baňka uzavře a ponechá 5 minut stát. Poté se vyjme zabroušená zátka, opláchne se spolu se stěnami baňky vodou ze stříčky a roztok v baňce se ihned titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného, až roztok zesvětlá. Pak se přidá 5 ml roztoku škrobu a dotitruje se do odbarvení.

④ *Gravimetrické stanovení zinku*

Do vhodné veliké kádinky se odpipetuje 10,00 ml vzorku a zředí se vodou na 150 až 200 ml. Přidá se 10 až 20 ml 30% roztoku chloridu amonného. Poté se za stálého míchání přidává amoniak, až se vznikající sraženina hydroxidu měďnatého rozpustí na příslušný aminkomplex. Následně se roztok zahřeje skoro k varu a přidává se po kapkách asi 10 ml 10% roztoku hydrogenfosforečnanu amonného. Po vysrážení se roztok ještě asi 15 minut zahřívá a po vychladnutí se nechá delší dobu stát (nejlépe přes noc). Roztok se zfiltruje filtračním kelímkem předem vyžiháným do konstantní hmotnosti. Sraženina se na filtr splachuje a na filtru promývá 1% roztokem hydrogensfosforečnanu amonného, poté studenou vodou a nakonec několika mililitry ethanolu. Sraženina se nejprve vysuší do konstantní hmotnosti při 110 °C v sušárně a váží se jako $ZnNH_4PO_4$. Poté se kelímek vyžihá do konstantní hmotnosti v elektrické muflové píce při 850 °C (první stupeň) a váží se jako $Zn_2P_2O_7$. Po zvažení se filtrační kelímky vyčistí jejich zahřátím k varu ve zředěné kyselině chlorovodíkové (1:1) a následným prosátím vodou.

⑤ *Komplexometrické stanovení zinku*

Do titrační baňky se odpipetuje 5,00 ml vzorku, zředí se 100 ml vody. Po kapkách se přidává 5% roztok thiomocoviny až do vymizení modrého zbarvení, načež se přidají ještě 2 ml 5% roztoku thiomocoviny navíc. Po přidání xylenolové oranže se roztok neutralizuje přidáváním 10% roztoku urotropinu až do vzniku červenofialového zbarvení komplexu zinek–xylenolová oranž. Titruje se odměrným roztokem EDTA do citrónově žlutého zbarvení indikátoru.

Výsledek

Ze získaných vyvážek a spotřeb titračních činidel se vypočítá složení analyzovaného vzorku mosazi v procentech.

Použitá a doporučená literatura

- Berka, A.; Feltl, L.; Němec, I.: *Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie*. Praha/Bratislava, SNTL – Nakladatelství technické literatury a Alfa 1985.
- *Český lékopis 2002*. Praha, Grada 2002.
- Felix, V.: *Chemické rozborý neželezných kovů a slitin*. Praha, Průmyslové nakladatelství 1952.
- Kolthoff, I. M.; Stenger, V. A.: *Volumetric Analysis. Volume I. Theoretical Fundamentals*. 2nd revised edition. New York, Interscience 1942.
- Kolthoff, I. M.; Stenger, V. A.: *Volumetric Analysis. Volume II. Titration Methods: Acid-Base, Precipitation, and Complex-Formation Reactios*. 2nd revised edition. New York, Interscience 1947.
- Kolthoff, I. M.; Belcher, R.; Stenger, V. A.; Matsuyama, G.: *Volumetric Analysis. Volume III. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions*. New York, Interscience 1957.
- Rao, G. G.; Muralikrishna, U.: Volumetric Estimation of Potassium Permanganate and Postassium Dichromate in Mixtures with Oxalic Acid. *Analytica Chimica Acta* 13 (1955)811.
- Příbyl, R.: *Komplexometrie*. Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury 1977.
- Tomíček, O.: *Kvantitativní analýsa*. 3. rozšíř. a přeprac. vyd. Praha, Státní zdravotnické nakladatelství 1954.

Tabulky

Molární hmotnosti

<i>látka</i>	<i>M</i> , g mol ⁻¹
(COOH) ₂ ·2 H ₂ O	126,066
C ₆ H ₈ O ₆ (kyselina askorbová)	176,126
Cu	63,546
Fe	55,847
Fe ₂ O ₃	159,688
HCl	36,461
H ₃ PO ₄	97,995
H ₂ SO ₄	98,079
KMnO ₄	158,034
K(SbO)(C ₄ H ₄ O ₆) ^{1/2} ·H ₂ O	333,930
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,185
K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	422,392
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	381,372
NaOH	39,997
Sb	121,750
Sb ₂ O ₃	291,500
Zn	65,390
ZnNH ₄ PO ₄	178,400
ZnO	81,390
Zn ₂ P ₂ O ₇	304,720

Hustoty vodných roztoků

<i>látka</i>	<i>w</i>	, g cm ⁻³
HCl	35%	1,180
NaOH	44%	1,468

