Úloha č. 2.: Jodometrické a elektrogravimetrické stanovení mědi

Klíčová slova: Jodometrie, Elektrolýza, Faradayovy zákony, gravimetrie, iont, elektroda

I. Elektrogravimetrického stanovení mědi

Elektrogravimetrie patří k nejstarším metodám kvantitativní analýzy. Při této metodě dochází k vylučování látek na povrchu elektrod z roztoku elektrolytu nebo taveniny v důsledku působení stejnosměrného proudu. Elektroda, k níž se v článku pohybují kationty, se nazývá katoda, naopak elektroda, ke které se pohybují anionty, se nazývá anoda.

Kationty, které elektrolyticky vylučujeme, dělíme do pěti elektroanalytických skupin, podle jejich redukčního potenciálu a přepětí, které dosahuje vodík na jejich povlaku vzniklém na elektrodě při elektrolýze:

1. skupina – kationty I. a II. analytické třídy mimo Pb a Cd (t. j. Ag, Hg, Bi, Cu, As, Sb, Sn).
2. skupina – Cd a Zn
3. skupina – Fe – Co – Ni
4. skupina – Pb, Mn, Cr
5. skupina – obsahuje prvky IV. a V. analytické třídy (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) a z III. analytické třídy, které snadno hydrolyzují (např. Ti, Al, Zr)

Elektrogravimetrické stanovení mědi lze popsat následující rovnicí:

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0{}_{(s)} \qquad E^0 = +0{,}337\ V$$

Množství vyloučené látky (*m*) je přímo úměrné spotřebovanému náboji (*Q*), dále pak molární hmotnosti látky (*M*) a nepřímo úměrné počtu přenesených elektronů (*z*). Je-li všechen náboj prošlý soustavou spotřebován na určitou elektrochemickou reakci, pak je vztah mezi množstvím zreagované látky a prošlým nábojem dán Faradayovými zákony, z nichž vyplývá, že k vyloučení 1 molu látky elektrochemickou reakcí je zapotřebí náboj o velikosti 96 485 coulombů.

$$n = \frac{m}{M} = A \cdot Q = \frac{Q}{|z| \cdot F} = \frac{I \cdot t}{|z| \cdot F} = \frac{U \cdot t}{R \cdot |z| \cdot F}$$

Obsah stanovované látky se vypočítá z přírůstku hmotnosti pracovní elektrody. Elektrogravimetrická stanovení lze provádět buď při konstantním proudu, nebo při konstantním napětí (potenciálu).

Pomůcky a chemikálie:

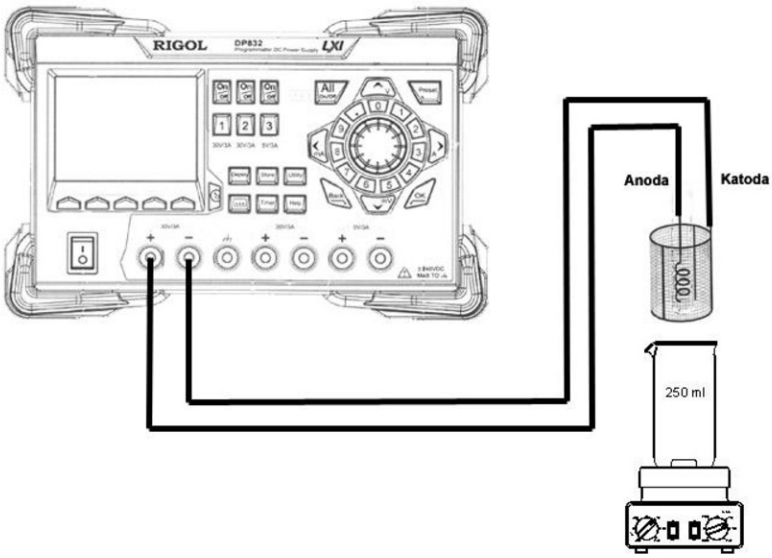
- laboratorní zdroj stejnosměrného proudu,
- magnetické míchadlo s topením,
- 250mL kádinka,
- Petriho miska,

- exsikátor,
- platinové elektrody,
- roztok $K_4[Fe(CN)_6]$ o koncentraci 50 g/L,
- 1M roztok H_2SO_4,
- 3M HNO_3,
- etanol

Pracovní postup

1. **Elektrogravimetrické stanovení mědi**

Pracovní elektrodu (katodu) nejprve opláchněte postupně destilovanou vodou a ethanolem, a nechejte ji vysušit v sušárně při 90 °C po dobu 5 min. Vysušenou elektrodu uložte do exsikátoru, a po ochlazení na laboratorní teplotu ji zvažte na analytických vahách. Hmotnost elektrody si zaznamenejte a zapojte ji do obvodu elektrolyzéru (viz obr. 1.) Správnost zapojení vám zkontroluje vyučující.



Obr. 1. Zapojení elektrolyzéru pro elektrogravimetrické stanovení mědi.

Zadaný roztok vzorku ve 200 ml odměrné baňce doplňte destilovanou vodou po rysku a dokonale jej promíchejte. Do 250mL kádinky odpipetujte 20 mL roztoku vzorku, pak přidejte z odměrného válce 6 mL 2M H_2SO_4 a 150 mL destilované vody. Kádinku umístěte na magnetické míchadlo s topením a ponořte do ní elektrody. Zapněte magnetické míchadlo a topení, obsah kádinky zahřejte na 50 °C.

Před elektrolýzou nastavte na laboratorním zdroji proud na 0,2 A a napětí na 9 V. Po zapnutí laboratorního zdroje stejnosměrného napětí si zapište čas počátku elektrolýzy. Elektrolýzu provádějte při konstantním proudu po dobu přibližně 30 minut*. Úplnost vyloučení mědi se průběžně kontroluje kapkovou reakcí s hexakyanoželeznatanem draselným na filtračním papíru (dokud nepřestane vznikat hnědá sraženina).

* V PRŮBĚHU ELEKTROLÝZY PROVEĎTE JODOMETRICKÉ STANOVENÍ MĚDI!!!

Po skončení elektrolýzy si zapište čas konce elektrolýzy, pracovní elektrodu vyjměte z roztoku a opláchněte nejprve destilovanou vodou a pak etanolem. Nakonec vypněte laboratorní zdroj a elektrodu odpojte z obvodu. Pracovní elektroda se řádně vysuší při 90 °C v sušárně po dobu 5 minut a po vychladnutí v exsikátoru se elektroda zváží na analytických vahách. Z rozdílu hmotnosti elektrody před a po stanovení se vypočte obsah mědi.

Stanovení se opakujte 3x, ze získaných hodnot vypočtěte obsah mědi ve vzorku dle vzorce:

$$m_{Cu} = \left(m_k - m_k^0\right) \cdot f$$

m_{Cu} – hmotnost vyloučené mědi [g]

m_k – hmotnost katody po elektrolýze [g]

m_k^0 – hmotnost katody před elektrolýzou [g]

f – podílový faktor (200 mL / 20 mL = 10)

Výsledné hodnoty z jednotlivých stanovení zprůměrujte a výsledek stanovení vyjádřete v miligramech mědi ve vzorku.

Na konci laboratorní úlohy se povlak mědi na elektrodě rozpustí v 3M HNO_3. Pak elektrodu opláchneme destilovanou vodou a opět pečlivě vysušíme v sušárně při 90 °C.

II. Jodometrické stanovení mědi

Jodometrie zahrnuje celou řadu odměrných stanovení založených na redukci jodu na jodid nebo naopak na oxidaci jodidu na jod:

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

Elementární jod je v čisté vodě málo rozpustný, ale snadno se rozpouští v nadbytku jodidu za vzniku trijodidového aniontu:

$$I_2\ (s) + I^-{}_{(s)} \rightleftharpoons I_3^-\ (aq)$$

Z toho důvodu se někdy zapisuje základní jodometrická reakce ve tvaru:

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$$

Rozlišuje se jodometrie přímá, kdy je vzorek titrován odměrným roztokem jodu, a jodometrie nepřímá, při které se vyloučený nebo nadbytečný jod titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného za vzniku jodidu a tetrathionanu:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Při titraci jodu thiosíranem je nutné, aby bylo reakční prostředí slabě kyselé, protože v neutrálním nebo zásaditém prostředí by se thiosíran oxidoval jodem z části až na síran:

$$4I_2 + S_2O_3^{2-} + 10OH^- \rightarrow 8I^- + 2SO_4^{2-} + 5H_2O$$

K vizuální indikaci bodu ekvivalence se u nepřímých jodometrických titrací využívá jednak zbarvení samotného roztoku jodu - při vysoké koncentraci je vodný roztok I_3^- tmavě červený, se snižující se koncentrací jodu se zbarvení postupně mění až do světle žluté. Citlivost indikace se zvyšuje přidáním škrobového mazu v závěrečné fázi titrace. Škrob obsahuje (mimo jiné) rozpustný polysacharid zvaný amylosa, který tvoří s trijodidovým aniontem za studena tmavě modrý komplex. Titrace se pak ukončí při odbarvení roztoku.

Naopak v přímé jodometrii, tj. při titraci vzorku odměrným roztokem jodu, se titrace ukončí při vzniku prvního trvalého modrého zbarvení roztoku. Kromě toho se v jodometrii někdy též používá indikace založená na vytřepávání jodu do chloroformu, která je ještě citlivější, než indikace pomocí škrobového mazu.

Jodometrické stanovení měďnatých iontů je založeno na jejich reakci s nadbytkem jodidu v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí, za vzniku málo rozpustného jodidu měďného a elementárního jodu:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI_{(s)} + I_2$$

Množství vyloučeného jodu se zjistí titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Toto jodometrické stanovení Cu^{2+} lze využít např. pro stanovení obsahu mědi ve slitinách, a je rovněž základem jodometrického stanovení redukujících cukrů.

Odměrný roztok thiosíranu není stálý, rozkládá se jednak působením mikroorganismů a také reakcí se vzdušným oxidem uhličitým. Thiosíran sodný tedy není primárním standardem a jeho přesnou koncentraci je nutno zjišťovat standardizací v okamžiku jeho použití. V této úloze se standardizace provádí na navážku primárního standardu jodičnanu draselného. Jodičnan nejprve reaguje s nadbytkem jodidu v kyselém prostředí:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Vzniklý elementární jod, jehož množství je úměrné známému výchozímu množství jodičnanu, se ztitruje odměrným roztokem thiosíranu sodného a ze spotřeby se vypočítá přesná aktuální koncentrace thiosíranu v odměrném roztoku.

Chemikálie a činidla:

- odměrný roztok $Na_2S_2O_3$ o koncentraci cca 0,1 mol/l
- KIO_3 p.a. (primární standard)
- vodný roztok H_2SO_4 o koncentraci cca 2 mol/l
- škrobový maz (indikátor)

Pracovní postup

<u>1. Standardizace cca 0,1M-$Na_2S_2O_3$ na navážky KIO_3</u>

Vypočítá se velikost navážky KIO_3 odpovídající spotřebě30 ml 0,1M roztoku thiosíranu sodného:

$$m_{KIO_3} = \frac{M_{KIO_3}}{6} \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot A$$

kde:

m_{KIO_3} - navážka primárního standardu KIO_3 [g],

M_{KIO_3} - molární hmotnost KIO_3 [g/mol],

$c_{Na_2S_2O_3}$ - předpokládaná koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného [0,1 mo/l],

A - očekávaná spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného [30.10^{-3}l].

Třikrát vedle sebe se naváží množství primárního standardu KIO_3 přibližně odpovídající vypočtené navážce. Navažování se provádí tak, že se KIO_3 vnese do navažovací lodičky na předvážkách a přesná hodnota navážky se zjistí na analytických vahách. Jednotlivé navážky jsou pak nutně rozdílné a vážení je rychlé a nenáročné. Navažování je výhodné provádět diferenční metodou (zváží se na analytických vahách navažovací lodička s přibližnou navážkou primárního standardu, poté se navážka převede do titrační baňky bez oplachování a prázdná lodička se opět zváží; hodnota realizované navážky se určí jako rozdíl obou hmotností).

Navážka KIO_3 se z navažovací lodičky kvantitativně převede do 250ml titrační baňky se zabroušenou zátkou a dokonale se rozpustí asi v cca 50 ml destilované vody. Přidá se cca 1 g KI (stačí navažovat na předvážkách) a 3 ml 2M H_2SO_4. Obsah baňky se krouživým pohybem opatrně promíchá, stěny baňky se opláchnou destilovanou vodou pomocí stříčky, baňka se ihned uzavře a nechá stát 5 minut. Pak se opět opláchnou stěny baňky a vyloučený jod se titruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$ až do stadia, kdy je obsah titrační baňky už pouze světle žlutý. Pak se přidá cca 2,5 ml roztoku škrobového mazu a pokračuje se v titraci, až se tmavě modrý roztok právě jednou kapkou odbarví - zaznamená se spotřeba $\mathbf{A_1}$ [ml]. Stejným způsobem se ztitrují zbývající dvě navážky KIO_3. Získané hodnoty se sestaví do tabulky a pro každou hodnotu navážky a příslušné spotřeby se vypočítá hodnota koncentrace $Na_2S_2O_3$. Z vypočtených hodnot koncentrací $Na_2S_2O_3$ se vypočítá aritmetický průměr a relativní rozpětí (což je rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou vynásobený 100 a vydělený aritmetickým průměrem), které by nemělo překročit 0,5 %.

Tab. 1: Standardizace cca 0,1M $Na_2S_2O_3$na navážky KIO_3

i	m_i [g]	A_i [l]	c_i [mol.l^{-1}]
1			
2			
3			

Koncentrace $Na_2S_2O_3$ se počítá dle vzorce:

$$c_{Na_2S_2O_3} = 6 \cdot \frac{m_i}{M_{KIO_3} \cdot A_i}$$

2. Vlastní stanovení obsahu Cu^{2+} ve vzorku

Do čisté 250ml titrační baňky se zabroušenou zátkou se odpipetuje 20 ml připraveného roztoku vzorku (stejný vzorek jako v elektrogravimetrickém stanovení; ODMĚRNOU BAŇKU SE VZORKUM JIŽ NEDOPLŇOVAT DESTILOVANOU VODOU!!!), přidají se 3 ml 2M H_2SO_4 a 2 g pevného KI. Baňka se ihned uzavře, její obsah se opatrně promíchá a po rozpuštění pevného KI se nechá stát přibližně 5 minut. Poté se baňka otevře, její vnitřní stěny se opláchnou stěny baňky cca 10 ml destilované vody pomocí stříčky a vyloučený jod se titruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$ až do stádia, kdy je obsah titrační baňky světle žlutý. Pak se přidá cca 2,5 ml škrobového mazu a pokračuje se v titraci tak dlouho, až se modrý roztok jednou kapkou právě odbarví - zaznamená se spotřeba B_1 [ml]. Celkem se paralelně ztitrují tři alikvotní podíly vzorku, výsledky se zaznamenají do tabulky a vypočítá se aritmetický průměr jednotlivých spotřeb B_i. Z průměrné spotřeby B se následně vypočítá obsah měďnatých iontů v analyzovaném vzorku:

$$m_{Cu^{2+}} = M_{Cu} \cdot B \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot f$$

$m_{Cu^{2+}}$ - obsah měďnatých iontů ve vzorku [mg],

M_{Cu} - molární hmotnost mědi [g/mol],

B - průměrná spotřeba odměrného roztoku $Na_2S_2O_3$ při titraci vzorku [ml],

$c_{Na_2S_2O_3}$ - koncentrace odměrného roztoku $Na_2S_2O_3$, stanovená v bodě1 [mol/l],

f - podílový faktor [200 ml / 20 ml = 10].

Výsledek analýzy se hlásí jako [mg] měďnatých iontů v analyzovaném vzorku.

Doplňující otázky a příklady:

1. Určete průměrné oxidační číslo síry v thiosíranu sodném a v tetrathionanu sodném. Nakreslete strukturní elektronové vzorce uvedených sloučenin.
2. Navážka vzorku znečištěného KI 0,6125 g se rozpustila ve vodě, roztok se okyselil a bylo k němu přidáno 20 ml 0,05M KIO_3 (stechiometrický přebytek). Jod byl vyvařen, roztok ochlazen a byl k němu přidán přebytek čistého KI za účelem spotřebování nevyužitého KIO_3. Vyprodukovaný jod pak byl ztitrován 25,34 ml 0,1023M thiosíranu. Vypočítejte obsah KI ve vzorku (% w/w). Kolik by činila spotřeba 0,1023M thiosíranu k vytitrování jodu, který byl vyvařen z roztoku?
3. Navážka 0,5000 g vzorku znečištěného MnO_2 byla vnesena do roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové ($MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$; $Cl^- \rightarrow Cl_2$). Vzniklý chlor byl absorbován v roztoku KI ($Cl_2 + 2I^- = 2Cl^- + I_2$) a uvolněný jod byl ztitrován 0,0988M $Na_2S_2O_3$. Spotřeba činila 30,34 ml. Vypočítejte obsah MnO_2 ve vzorku (% w/w).
4. Uveďte důvody, proč není vhodné používat roztoky HCl při elektrolýze na platinových elektrodách.
5. Jakými důkazovými reakcemi lze zjistit přítomnost mědi ve vzorku; nepište jejich chemické rovnice.
6. Napište rovnice rozpouštění mědi v koncentrované a ve zředěné HNO_3.
7. Proč zvýšená teplota a míchání roztoku při elektrolýze pozitivně ovlivňují vylučování kovů na elektrodách.
8. Na které z elektrod probíhá redukce a oxidace elektrochemicky vylučovaných látek; uveďte příklady.
9. Jakou dobu musí elektrolyzérem procházet konstantní proud I o hodnotě 0,5 A, aby se na katodě (resp. anodě) vyloučil vždy 1 g následujících látek - Ag z roztoku $AgNO_3$, Cu z roztoku $CuSO_4$, Au z roztoku $Au(CN)_3$, H_2 z roztoku NaOH, O_2 z roztoku KOH, Cl_2 z taveniny NaCl.
10. Vypočtěte, po jakou dobu by postačilo provádět elektrolýzu roztoku obsahujícího měďnaté ionty, aby se vyloučilo vámi stanovené množství mědi na katodě. Také vypočtěte množství síranu měďnatého pentahydrátu, které by bylo potřeba navážit do 200mL odměrné baňky, abyste získali vzorek se stejným obsahem mědi jako při vašem stanovení.
11. Vypočítejte a popište, jak z běžně dostupných chemikálií připravit roztoky uvedených koncentrací používané v této úloze, které byly předem připravené personálem laboratoře a byly k dispozici na pracovním stole (viz kapitola Pomůcky a chemikálie v tomto návodu).