

11. ANALÝZA SLITIN

Elektrogravimetrické stanovení je založeno na kvantitativním elektrolytickém vydělení stanovované látky z analyzovaného roztoku ve formě vážitelného povlaku na vhodné inertní (např. platinové) elektrodě.

Při elektrochemických reakcích, probíhajících na elektrodách s vloženým stejnosměrným napětím, dochází na katodě k redukci kovových kationtů za vyloučení kovu, na anodě se jako výsledek oxidačních reakcí tvoří oxidy vyšších oxidačních stupňů, např. při elektrolyze roztoku s Pb^{2+} se na anodě vylučuje oxid olovičitý. Aby došlo k elektrolytickému vylučování kovu nebo oxidu, musí být na elektrody vloženo určité, tzv. rozkladné napětí E_r , (tj. minimální napětí, které odpovídá součtu standardních elektrodových potenciálů pro jednotlivé reakce), které se odvozuje od rovnovážných potenciálů obou elektrod (E_A , E_K), jejichž hodnoty závisí podle Nernstova vztahu na koncentraci vylučovaných iontů.

Při našem experimentu technikou elektrolyzy za konstantního napětí souběžně s vylučováním mědi probíhá na katodě redukce kyseliny dusičné na kyselinu dusitou, která má oxidační vlastnosti a při jejím větším nahromadění (především ke konci elektrolyzy) může dojít k rozpuštění vyloučené mědi. Vznikající nežádoucí kyselinu dusitou lze odstranit přidávkou močoviny.

Standardní oxidačně redukční potenciál $E^0 (Cu^{2+}/Cu^0) = + 0,34 V$ pro reakci: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

11.1. Rozklad vzorku slitiny

- na analytických váhách navážit cca 0,4 g neznámého vzorku (zaznamenat přesně hodnotu navážky)
- vzorek převést do kádinky na 100 ml, odměrným válcem přidat 10 ml směsi minerálních kyselin (11 ml destilované vody + 14 ml 35% HCl + 8 ml 65% HNO₃, směs dokonale promíchat), kádinku přikrýt hodinovým sklíčkem a v digestoři mírně zahřát, dokud nedojde k úplnému rozkladu vzorku
- roztok ochladit, poté zředit destilovanou vodou na 30 ml a následně za stálého míchání přidávat po kapkách 25-27% NH₃ až do vytvoření stálého zákalu.
- k zakalenému roztoku přidat 5 ml konc. CH₃COOH, čirý roztok převést do 100 ml odměrné baňky a doplnit destilovanou vodou po rysku
- stejným způsobem na analytických váhách navážit cca 0,4 g standardu Cu a postupovat podle bodů b), c) a d)

11.2. Ošetření Pt-elektrod a určení jejich přesné hmotnosti

Platinovou síťkovou elektrodu a platinovou spirálovou elektrodu ponořit do kádinky s destilovanou H₂O a poté do kádinky s ethanolem. Po vyjmutí z ethanolu vložit do Petriho misky a umístit do sušárny vyhřáté maximálně na 100°C. Asi po 5 minutách elektrody opatrně přenést do suché kádinky a nechat vychladnout. Poté platinovou síťkovou elektrodu zvážit na analytických vahách.

11.3. Elektrogravimetrické stanovení Cu

- do vysoké kádinky na 150 ml vložit míchadélko, napipetovat 20 ml neznámého vzorku slitiny, odměrným válcem přidat 30 ml 1 M HNO₃ a navážku 1 g pevné močoviny. Poté objem upravit na 100 ml a kádinku s roztokem zahřát na 60 - 70°C.
- vnější síťkovou elektrodu (na ní se bude redukovat měďnatý kation na kov), připojit k záporné

svorce (-), vnitřní drátkovou elektrodu ke kladné svorce (+), elektrody se nesmí nikde dotýkat.

Elektrody ponořit do roztoku tak, aby asi 0,5 cm vyčnívalo z roztoku.

- c) na zdroji připojeném k elektrodám stisknout tlačítko *SHIFT* a *ENTER*, dojde k uzamčení obvodu propojení, zkontrolovat vstupní napětí (2,50 V) a vstupní proud (0,5 A), zaznamenat si počáteční hodnoty.
- d) v závěru elektrolýzy po úplném odbarvení roztoku (asi po 30 – 35 min), prověřit úplnost vyloučení mědi ponořením celé síťkové elektrody při nepřerušeném proudu do roztoku (pokud bylo vyloučení mědi z roztoku kvantitativní, zůstane původně neponořená část Pt-elektrody nezměněná, neobjeví se na ní povlak Cu)
- e) elektrolýzu ukončit po 45 minutách, tj. při nepřerušeném proudu vytáhnout obě elektrody z roztoku, poté odpojit síťovou elektrodu, zaznamenat si koncové hodnoty proudu a napětí.
- f) elektrodu ponořit do kádinky s vodou, poté ethanolem a umístit do sušárny na 100°C
- g) po vychladnutí síťkovou Pt-elektrodu zvážit

Výpočet hmotnosti Cu:

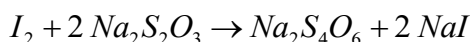
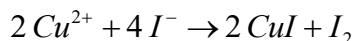
$$m_{Cu} = (m_{Pt} - m_{Pt}^0) \cdot \frac{V_0}{V_{pip}}$$

$$\%Cu = \frac{m_{Cu}}{m_{slitiny}} \cdot 100$$

11.4. Jodometrické stanovení Cu

- a) do titrační baňky na 250 ml napipetovat 10 ml roztoku vzorku, přidat 1 – 2 g pevného KI a napipetovat 5 ml 20% NH₄SCN (až po rozpuštění KI) a zředit destilovanou vodou na cca 150 ml
- b) titrovat ihned 0,05 M Na₂S₂O₃ · 5 H₂O do světle žlutého odstínu, potom odměrným válcem přidat 2 ml roztoku škrobu a po kapkách dotitrovat do špinavě bílé (popřípadě s růžovým nádechem)

Výpočet hmotnosti Cu:



Standardizace odměrného roztoku Na₂S₂O₃ · 5 H₂O:

Látková koncentrace standardního roztoku mědi c_{Cu} :

$$c_{Cu} = \frac{m_{Cu}^0}{(M(Cu) \cdot V_0)}$$

$$M(Cu) = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_0 = 100 \text{ ml}$$

Titř (koncentrace) $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{c_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Stanovení obsahu mědi ve slitině:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = n_{\text{Cu}} \quad \rightarrow \quad m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}}$$

platí:

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{ekv}} \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}}$$

Výpočet podílu Cu ve vzorku:

$$\% \text{Cu} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{slitiny}}} \cdot 100$$

11.5. Vyhodnocení analýzy

Při vyhodnocení obsahu mědi ve vzorku slitiny v protokolu do závěru uvedeme:

1. Vyhodnocení stanovení mědi elektrogravimetricky, hodnoty nalezeného množství mědi v %.
2. Vyhodnocení stanovení mědi jodometricky, hodnoty nalezeného množství mědi v %.
3. Porovnání hodnot získaných elektrogravimetricky s hodnotami získanými jodometricky, zdůvodnění nepřesností, zhodnocení případných problémů během měření.