

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 navážít $\rightarrow \cong 0,4$ g vzorku (i standardu Cu)
- vzorek převést do kádinky na 100 ml + 10 ml směsi minerálních kyselin
(11 ml destilované vody + 14 ml 35% HCl + 8 ml 65% HNO₃, směs dokonale promíchat),
přikrýt hodinovým sklíčkem a v digestoři mírně zahřát
- roztok ochladit \rightarrow zředit destilovanou vodou na 30 ml + za stálého míchání přidávat po kapkách 25-27% NH₃ až do vytvoření stálého zákalu + poté 5 ml konc. CH₃COOH
 \rightarrow převést do 100 ml odměrné baňky \rightarrow doplnit destilovanou vodou po značku

11.2. Ošetření Pt-elektrod a určení jejich přesné hmotnosti

Platinovou síťkovou elektrodu a platinovou spirálovou elektrodu ponořit do kádinky s dest. H₂O a poté do kádinky s ethanolem \rightarrow po chvíli vyjmout, vložit do Petriho misky a dát do sušárny vyhřáté maximálně na 100 °C. Asi po 5 minutách elektrody opatrně přenést do suché kádinky a nechat vychladnout. Platinovou síťkovou elektrodu zvážit na analytických vahách.

11.3. Elektrogravimetrické stanovení Cu

- do vysoké kádinky na 150 ml vložit míchadélko \rightarrow napipetovat 20 ml vzorku + 30 ml 1 M HNO₃ (odm.válcem) + + 1 g pevné močoviny \rightarrow objem upravit na 100 ml \rightarrow kádinku zahřát na 60 - 70°
- 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 propojení s počítačem → stisknout tlačítko *SHIFT*, na displeji se zobrazí *Sh:Ft*, poté stisknout tlačítko *RS-232/485* a nakonec *Lock/Unlock* → uzamčení tlačítek k propojení s počítačem

↓

spustit program LabVIEW s názvem *Analyza slitin* → zobrazí se úvodní obrazovka

↓

stanovení spustit kliknutím na ikonu bílé šipky v levém horním rohu 

↓

zkontrolovat vstupní napětí (2,50 V) a vstupní proud (0,5 A), spustit tlačítkem On/Off

↓

po 45 min se program automaticky vypne, v závěru elektrolýzy po úplném odbarvení roztoku (asi po 30–35 min), prověřit úplnost vyloučení mědi ponořením celé síťkové elektrody při nepřerušném proudu do roztoku (pokud bylo vyloučení mědi z roztoku kvantitativní, zůstane původně neponořená část Pt-elektrody nezměněná, neobjeví se na ní povlak Cu)

- d) ukončení → při nepřerušném proudu vytáhnout obě elektrody z roztoku → odpojit, síťovou elektrodu ponořit do kádinky s vodou, ethanolem → do sušárny na 100°C

↓

po vychladnutí síťkovou Pt-elektrodu zvažít

Výpočet hmotnosti Cu:

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

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

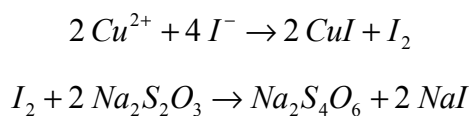
11.4. Jodometrické stanovení Cu

- a) do titrační baňky na 250 ml napipetovat 10 ml roztoku vzorku + 1 – 2 g pevného KI + 5 ml 20% NH_4SCN (až po rozpuštění KI) a zředit destilovanou vodou na cca 150 ml
b) titrovat ihned 0,05 M $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ do světle žlutého odstínu, potom odm. válcem přidat 2 ml roztoku škrobu

↓

po kapkách dotitrovat do špinavě bílé (popřípadě s růžovým nádechem)

Výpočet hmotnosti Cu:



Standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:

Látková koncentrace standardního roztoku mědi c_{Cu} :

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

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

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

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

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

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:

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