

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 $\cong 0,4$ g neznámého vzorku
- 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, dokud nedojde k úplnému rozkladu vzorku
- roztok ochladit → 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 → převést do 100 ml odměrné baňky → doplnit destilovanou vodou po značku
- na analytických váhách navážit $\cong 0,4$ g standardu Cu, zopakovat body b) a c)

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 → 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 → napipetovat 20 ml neznámého vzorku + 30 ml 1 M HNO₃ (odm.válcem) + 1 g pevné močoviny → objem upravit na 100 ml → kádinku 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 propojeném 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 *Analýza 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 zvážit

Výpočet hmotnosti Cu:

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

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

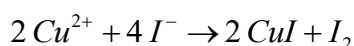
11.4. Jodometrické stanovení Cu

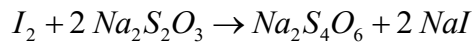
- a) do titrační baňky na 250 ml napipetovat 10 ml roztoku vzorku + 1 – 2 g pevného KI + 5 ml 20% NH₄SCN (až po rozpuštění KI) a zředit destilovanou vodou na cca 150 ml
- b) titrovat ihned 0,05 M Na₂S₂O₃ · 5 H₂O do světle žlutého odstínu, potom odm. válcem přidat 2 ml roztoku škrobu

↓

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

Výpočet hmotnosti Cu:





Standardizace odměrného roztoku $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$:

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) $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O)$:
$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{c_{Cu} \cdot V_{Cu}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

Stanovení obsahu mědi ve slitině:

$$n_{Na_2S_2O_3} = n_{Cu} \quad \rightarrow \quad m_{Cu} = n_{Cu} \cdot M_{Cu}$$

platí:

$$m_{Cu} = M_{Cu} \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{ekv} \cdot \frac{V_0}{V_{pip}}$$

Výpočet podílu Cu ve vzorku:

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

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.