

LABORATOŘE Z ANALYTICKÉ CHEMIE

Návody k praktickým úlohám

Univerzita Karlova v Praze

Pedagogická fakulta

Katedra chemie a didaktiky chemie

OBSAH

Hodnocení praktických úloh a písemný test	1
Statistické vyhodnocení analytických výsledků	2
Kvalitativní analýza anorganických iontů v kapalném vzorku	6
Důkaz dvou kationtů ve směsi (K)	8
Důkaz dvou aniontů ve směsi (A)	9
Identifikace pevných anorganických vzorků kvalitativní analýzou (PV)	10-12
<i>Acidobazické titrace</i>	14
Příprava a standardizace 0,5 M odměrného roztoku HCl (St I)	15
Acidimetrické stanovení silné zásady (St I)	16
Příprava a standardizace 0,5 M odměrného roztoku NaOH (St II)	17
Alkalimetrické stanovení silné kyseliny (St II)	18
<i>Srážecí titrace</i>	19
Stanovení halogenidů argentometricky podle Mohra (Ag)	19
<i>Chelatometrické titrace</i>	20
Chelatometrické stanovení zinku (Ch I)	20
Stanovení tvrdosti vody (Ch II)	21
<i>Jodometrická titrace</i>	23
Stanovení kyseliny askorbové v tabletě Celaskonu (I)	23
<i>Manganometrické titrace</i>	25
Stanovení Fe²⁺ v FeSO₄·7H₂O (Mn)	25
Konduktometrie (KT)	27
Zpětná titrace (ZT)	31

Hodnocení praktických úloh a písemný test

Každý student vypracuje z provedené praktické úlohy přehledný protokol podle vzorového protokolu včetně správného statistického vyhodnocení získaných výsledků a ten odevzdá na začátku příštího praktického cvičení. Každá praktická úloha každého studenta bude na základě jeho odevzdaného protokolu ohodnocena klasifikačním stupněm výborně, velmi dobře nebo dobře podle následující tabulky.

- Chyba stanovení **do 3 %** + **správný** výpočet : **výborně 1**
- Chyba stanovení **do 3 %** + **chybný** výpočet : **velmi dobře 2**
- Chyba stanovení **do 6 %** + **správný** výpočet : **velmi dobře 2**
- Chyba stanovení **do 6 %** + **chybný** výpočet : **dobře 3**
- Chyba stanovení **do 10 %** + **správný** výpočet : **dobře 3**
- Chyba stanovení **do 10 %** + **chybný** výpočet : **nevyhovující 4**
- Chyba stanovení **nad 10 %** + **jakýkoliv** výpočet : **nevyhovující 4**

V úlohách K a A se za každý chybně dokázaný ion snižuje hodnocení o jeden stupeň.

Striktní dodržování **bezpečnostních předpisů** pro práci v chemických laboratořích při jakékoliv práci v laboratoři a úspěšné absolvování **praktických úloh** praktika z analytické chemie je nezbytnou podmínkou k obdržení **zápočtu**.

Statistické vyhodnocení analytických výsledků

Výsledky analytických stanovení jsou vždy zatíženy náhodnými chybami a mohou být také zatíženy chybami hrubými a systematickými. Výsledky zatížené hrubými chybami se projeví jako odlehle výsledky daného souboru analytických výsledků a lze je vyloučit testy pro odlehle výsledky. Systematické chyby, které způsobují strannost výsledků, lze prokázat či vyvrátit jejich porovnáním s analytickými výsledky nezatíženými systematickou chybou, popřípadě jejich porovnáním se známou pravou hodnotou pomocí testů shodnosti.

Náhodné chyby analytických výsledků vedou k jejich určitému rozdělení či distribuci. Pod pojmem rozdělení výsledků rozumíme závislost pravděpodobnosti výskytu daného výsledku na jeho hodnotě. Převážná část souborů analytických výsledků má jednovrcholové rozdělení, které se jen zřídka blíží normálnímu neboli Gaussovu rozdělení. Přesnost analytických výsledků je právě charakterizována tímto jednovrcholovým rozdělením. Každé jednovrcholové rozdělení výsledků můžeme popsat dvěma na sobě nezávislými parametry. První z nich se nazývá parametr centroidní tendence, který charakterizuje správnost výsledků, a vyjadřujeme jej střední hodnotou souboru analytických výsledků. Druhým z nich je parametr variability, jenž charakterizuje shodnost analytických výsledků, a vyjadřujeme jej rozptylem, popřípadě druhou odmocninou rozptylu nazývanou též směrodatná odchylka.

Obecně platí, že paralelní analytické výsledky, které jsou zatíženy pouze malými náhodnými chybami, tedy **shodné**, a které nejsou zároveň zatíženy systematickou chybou, tedy **správné**, označujeme jako **přesné** výsledky.

Statistické vyhodnocení analytických výsledků se provádí s konečnými výsledky koncentrací či procentuálních zastoupení analytů ve vzorku, nikoliv s mezivýsledky či dokonce vstupními daty jako jsou například spotřeby odměrných roztoků, absorpance anebo prošlé náboje.

Ojedinelý výsledek v daném souboru analytických výsledků, který je zatížen hrubou chybou, se projeví jako odlehlý výsledek a lze jej vyloučit na základě Deanova a Dixonova testu pro odlehle výsledky. Nejprve uspořádejte výsledky ve vašem souboru analytických výsledků dle

velikosti od nejmenšího k největšímu $x_1 < x_2 < x_3 \dots x_{n-2} < x_{n-1} < x_n$. Následně vypočítejte rozpětí R souboru vašich výsledků jako rozdíl mezi největší a nejmenší hodnotou tohoto souboru

$$R = x_{\max} - x_{\min} = x_n - x_1$$

Poté vypočítejte kritérium Q_1 jako rozdíl mezi nejmenším a následujícím výsledkem podělený rozpětím souboru výsledků

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

a kritérium Q_n jako rozdíl mezi největším a předcházejícím výsledkem podělený rozpětím souboru vašich výsledků

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

Hodnoty kritérií Q_1 a Q_n pak porovnejte s tabelovanou kritickou hodnotou kritéria Q_k pro daný počet analytických výsledků n v souboru. Shledáte-li $Q_1 > Q_k$, pak nejmenší analytický výsledek x_1 je odlehlý podle Deanova a Dixonova testu, a proto jej ze souboru vylučte jako odlehlý výsledek. Pokud naleznete $Q_n > Q_k$, pak největší výsledek daného souboru x_n je odlehlý, a tudíž jej vylučte ze souboru jako odlehlý výsledek. Po provedení Deanova a Dixonova testu dále vyhodnocujte soubor vašich analytických výsledků zmenšený o odlehlé výsledky.

Střední hodnotu souboru analytických výsledků musíte pro menší soubory ($n \leq 20$) odhadnout pomocí mediánu. Jako medián souboru s lichým počtem výsledků seřazených podle velikosti označte prostřední výsledek. U souboru se sudým počtem výsledků seřazených podle velikosti vypočítejte medián jako aritmetický průměr dvou prostředních výsledků.

Směrodatnou odchylku souboru analytických výsledků musíte pro menší soubory ($n \leq 20$) odhadnout z rozpětí souboru výsledků. Odhad směrodatné odchylky souboru výsledků z rozpětí vypočítejte vynásobením rozpětí souboru tabelovaným koeficientem, který naleznete v tabulce pro daný počet měření n .

$$s = k_n \cdot R$$

Relativní směrodatnou odchylku souboru analytických výsledků vypočítejte jako podíl odhadu směrodatné odchylky a mediánu souboru vašich výsledků.

$$s_r = \frac{s}{\tilde{x}}$$

Relativní směrodatnou odchylku vyjádřete v procentech jejím vynásobením 100.

Míru shodnosti analytických výsledků, které jste získali vy (tedy jeden experimentátor) za stejných experimentálních podmínek, v rámci vašeho souboru výsledků můžete vyjádřit pomocí intervalu spolehlivosti $L_{1,2}$ neboli meze opakovatelnosti r . Interval spolehlivosti, popřípadě mez opakovatelnosti souboru výsledků udává interval, v němž se hledaný parametr centroidní tendence daného souboru výsledků nachází s jistou pravděpodobností, kterou volíte koeficientem spolehlivosti popřípadě hladinou významnosti. Při hodnocení souborů výsledků v analytické chemii běžně používáme koeficient spolehlivosti 0,95 a to znamená, že vyhodnocujeme analytické výsledky na hladině významnosti 0,05. Interval spolehlivosti $L_{1,2}$ a zároveň mez opakovatelnosti r souboru vašich analytických výsledků vypočítejte vynásobením rozpětí souboru vašich výsledků tabelovaným koeficientem K_n pro daný počet měření n a daný koeficient spolehlivosti 0,95.

$$L_{1,2} = K_n \cdot R$$

$$r = K_n \cdot R$$

Pro koeficient spolehlivosti 0,95 leží parametr centroidní tendence vašich výsledků s 95% pravděpodobností v intervalu ohraničeném intervalem spolehlivosti či mezí opakovatelnosti kolem střední hodnoty tohoto souboru výsledků.

Do vypracovaných přehledných protokolů z provedené praktické úlohy uvádějte konečný analytický výsledek jako medián opatřený intervalem spolehlivosti a v závorce relativní směrodatnou odchylkou vyjádřenou v procentech, tedy v následujícím formátu.

$$\tilde{x} \pm L_{1,2} (s_r \cdot 100\%)$$

Tabulka hodnot koeficientů k_n a K_n a kritických hodnot kritérií Q_k pro daný soubor analytických výsledků o počtu n a pro koeficient spolehlivosti 0,95 neboli hladinu významnosti 0,05.

n	k_n	K_n	Q_k
2	0,886	6,40	–
3	0,591	1,30	0,941
4	0,486	0,72	0,765
5	0,430	0,51	0,642
6	0,395	0,40	0,560
7	0,370	0,33	0,507
8	0,351	0,29	0,468
9	0,337	0,26	0,437
10	0,325	0,23	0,412

Kvalitativní analýza anorganických iontů v kapalném vzorku

Kvalitativní analýza slouží k důkazu anorganických iontů a identifikaci organických látek v analyzovaném vzorku. Při důkazu anorganických kationtů a aniontů využíváme srážecích, komplexotvorných a redoxních reakcí, neboť při reakci dokazovaného iontu s vhodným činidlem mohou vznikat barevné či bílé sraženiny, barevné komplexy a barevné produkty redoxních reakcí. Silné kyseliny a zásady mohou reagovat s dokazovanými ionty za vzniku plynů charakteristického zápachu. Při všech důkazech analytickými činidly je nezbytné zajistit doporučené prostředí důkazu, tj. dodržet předepsané podmínky pH, přidat předepsanou kyselinu či zásadu pro vytvoření doporučené kyselosti či zásaditosti roztoku, popřípadě roztok i s činidlem zahřát na vodní lázni. Některé důkazy probíhají pouze v kyselém prostředí, jiné jen v alkalickém prostředí, mnohé vyžadují prostředí právě neutrální a některé reakce musí být urychleny vhodným katalyzátorem či vyšší teplotou. Nedodržení předepsaných reakčních podmínek prováděného důkazu vede téměř vždy k negativnímu důkazu i přesto, že dokazovaný iont je přítomen.

Při srážení srážecím činidlem přikapávejte toto činidlo k malému podílu vzorku ve zkumavce kapátkem pouze po kapkách a sledujte bedlivě průběh srážecí reakce po každé přidané kapce srážecího činidla. Některé sraženiny mohou být v nadbytku srážecího činidla rozpustné na bezbarvý či barevný roztok. Zkoušíte-li rozpustnost vzniklé sraženiny v jiném činidle, musíte vysráženou sraženinu nejprve usadit na dně zkumavky centrifugací, po této operaci odsajte matečný louh nad sraženinou kapátkem a sraženinu rozptylte skleněnou tyčinkou v malém množství přidané destilované vody, čímž ji promyjete a odstraníte zbytky matečného louhu. Následně sraženinu opět usadíte centrifugací, promývací vodu odsajte kapátkem a ke sraženině na dně zkumavky přidejte činidlo, v němž zkoušíte rozpustnost této sraženiny. Poté sraženinu v činidle rozptylte pomocí skleněné tyčinky a bedlivě sledujte, zda se v činidle rozpouští a mizí za vzniku čirého roztoku.

Komplexotvorná a redoxní činidla přikapávejte k malému podílu vzorku ve zkumavce také kapátkem a opět bedlivě sledujte průběh vzniku komplexu či probíhající redoxní reakci po každé přidané kapce činidla. Sledujte barvu vznikajícího komplexu a jeho intenzitu, popřípadě věnujte pozornost uvolňujícímu se plynu a jeho charakteristickému zápachu. Vznikající plyn nikdy nenasávejte přímo z hrdla zkumavky do svého nosu, ale mávnutím ruky od hrdla

zkumavky směrem k vašemu nosu zaveďte k nosním dírkám trochu analyzovaného plynu, který opatrně nasajte do svých nosních dírek a plyn identifikujte.

Na svém laboratorním stole najdete běžná srážecí, komplexotvorná a redoxní analytická činidla včetně zředěných a koncentrovaných kyselin a zásad. Další činidla ve formě roztoku popřípadě jako pevné substance se nacházejí v poličce s činidly. V této polčce naleznete i roztoky všech kationtů a aniontů, které v analyzovaných vzorcích dokazujete a které vám slouží k provedení srovnávacích důkazů s analytickými činidly.

Ke srážení sulfidů v kyselém či amoniakálním prostředí používejte roztok sulfidu sodného, který se nachází v digestoři. Roztok sulfidu sodného je silně alkalický, a proto absorbuje oxid uhličitý ze vzduchu, který se v něm rozpouští a vytváří v něm uhličitán sodný. Roztok sulfidu sodného tedy sráží částečně kationty 4. analytické třídy přítomným uhličitánem sodným jako uhličitany těchto kationtů ve formě bílého zákalu, který nezaměňujte se sraženinou sulfidu kationtu 2. či 3. analytické třídy. Srážíte-li kationty 2. analytické třídy v kyselém roztoku přikapáváním sulfidu sodného, může jeho nadbytek zneutralizovat přítomnou kyselinu a vytvořit zásadité prostředí vhodné pro srážení kationtů 3. analytické třídy. Při každém srážení kationtů 2. analytické třídy sulfidem sodným se vyvarujte tohoto nedopatření tím, že prověříte dostatečnou kyselost sráženého roztoku na konci srážení sulfidem sodným pomocí univerzálního indikátorového papírku.

Důkaz dvou kationtů ve směsi

(K)

V jedné zkumavce (*A*) je pouze jeden kationt, který dokažete. Ve zkumavce označené *B* se nachází kapalný vzorek obsahující dva neznámé kationty. Vzorek může obsahovat bílou sraženinu způsobenou hydrolyzou jednoho z obou kationtů. Existence takového zákalu ve vašem vzorku vás upozorňuje na přítomnost snadno hydrolyzovatelného kationtu amfoterního charakteru a tato informace by vám měla usnadnit jeho důkaz. Pokud je vzorek kationtů barevný, obsahuje barevný kationt a toto zbarvení by vám opět mělo usnadnit jeho důkaz. Pro důkaz kationtů ve vzorku proveďte reakce podílu vzorku se skupinovými činidly pro kationty a podle barevných sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o které kationty ve vašem vzorku by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy jsou oba dva kationty ve vzorku použitím analytických činidel pro rozřazení kationtů do jednotlivých analytických tříd. Z takto zjištěných informací o dokazovaných kationtech dedukujte, které dva kationty jsou ve vašem vzorku přítomny a dokažete je alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný kationt. V některých případech můžete dokázat příslušný kationt specifickým činidlem přímo v podílu vzorku, tedy ve směsi obou kationtů. V mnoha případech si však dokazovaný kationt musíte nejprve oddělit ve formě vhodné sraženiny od druhého kationtu ze směsi a po promytí a rozpuštění sraženiny můžete dokázat příslušný kationt specifickou reakcí v nepřítomnosti druhého kationtu, který by mohl tento důkaz rušit. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným kationtem z postranní skříňky. Důkaz kationtů ve směsi vyžaduje vaše logické a integrované myšlení a částečně detektivní přístup k řešení tohoto komplexního úkolu analytické chemie, neboť neexistuje univerzální postup důkazu, který by se nechal použít pro všechny možné vzorky.

Všechny reakce vedoucí k důkazu kationtů vyjádřete vyčíslenou stechiometrickou rovnicí.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Důkaz dvou aniontů ve směsi

(A)

V jedné zkumavce je pouze jeden kationt (**A**), který dokažete. Ve zkumavce označené **B** se nachází kapalný vzorek obsahující dva neznámé anionty, které také dokažete. Pokud je vzorek aniontů barevný, obsahuje barevný aniont a toto zabarvení by vám mělo usnadnit jeho důkaz. Pro důkaz aniontů ve vzorku proveďte reakce podílu vzorku se skupinovými činidly pro anionty a podle sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o které anionty ve vašem vzorku by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy jsou oba dva anionty ve vzorku použitím stejných analytických činidel pro rozřazení aniontů do jednotlivých analytických tříd. Reakcí podílu vašeho vzorku se zředěnou kyselinou můžete těkavé anionty rozložit za vzniku specifického plynu, který lze v mnoha případech identifikovat čichem, popřípadě vhodným činidlem. Z takto zjištěných informací o dokazovaných aniontech dedukujte, které dva anionty jsou ve vašem vzorku přítomny a dokažete je alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný aniont. V některých případech můžete dokázat příslušný aniont specifickým činidlem přímo v podílu vzorku, tedy ve směsi obou aniontů. V mnoha případech si však dokazovaný aniont musíte nejprve oddělit ve formě vhodné sraženiny od druhého aniontu ze směsi a po promytí a rozpuštění sraženiny můžete dokázat příslušný aniont specifickou reakcí v nepřítomnosti druhého aniontu, který by mohl tento důkaz rušit. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným aniontem z postranní skříňky. Důkaz aniontů ve směsi vyžaduje vaše logické a integrované myšlení a částečně detektivní přístup k řešení tohoto komplexního úkolu analytické chemie, neboť neexistuje univerzální postup důkazu, který by se nechal použít pro všechny možné vzorky.

Všechny reakce vedoucí k důkazu aniontů vyjádřete vyčíslenou stechiometrickou rovnicí.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Identifikace pevných anorganických vzorků kvalitativní analýzou (PV)

Kvalitativní analýza slouží k důkazu anorganických iontů a identifikaci pevných anorganických vzorků, které jsou solí tvořenou anorganickým kationtem a aniontem. Analyzovaný pevný vzorek může být snadno či hůře rozpustný ve vodě, popřípadě ve vodě nerozpustný, a pak se jej snažíme převést do roztoku rozpouštěním ve zředěné či koncentrované vhodné kyselině nebo tavením s vhodným činidlem. Abychom identifikovali pevný anorganický vzorek, musíme po jeho rozpuštění dokázat kationt i aniont v něm přítomný.

Při důkazu anorganických kationtů a aniontů využíváme srážecích, komplexotvorných a redoxních reakcí, neboť při reakci dokazovaného iontu s vhodným činidlem mohou vznikat barevné či bílé sraženiny, barevné komplexy a barevné produkty redoxních reakcí. Silné kyseliny a zásady mohou reagovat s dokazovanými ionty za vzniku plynů charakteristického zápachu. Při všech důkazech analytickými činidly je nezbytné zajistit doporučené prostředí důkazu, tj. dodržet předepsané podmínky pH, přidat předepsanou kyselinu či zásadu pro vytvoření doporučené kyselosti či zásaditosti roztoku, popřípadě roztok i s činidlem zahřát na vodní lázni. Některé důkazy probíhají pouze v kyselém prostředí, jiné jen v alkalickém prostředí, mnohé vyžadují právě neutrální prostředí a některé reakce musí být urychleny vhodným katalyzátorem či vyšší teplotou. Nedodržení předepsaných reakčních podmínek prováděného důkazu vede téměř vždy k negativnímu důkazu i přesto, že dokazovaný iont je přítomen.

Při srážení srážecím činidlem přikapávejte toto činidlo k malému podílu vzorku ve zkumavce kapátkem pouze po kapkách a sledujte bedlivě průběh srážecí reakce po každé přidané kapce srážecího činidla. Některé sraženiny mohou být v nadbytku srážecího činidla rozpustné na bezbarvý či barevný roztok. Zkoušíte-li rozpustnost vzniklé sraženiny v jiném činidle, musíte vysráženou sraženinu nejprve usadit na dně zkumavky centrifugací, po této operaci odsajte matečný louh nad sraženinou kapátkem a sraženinu rozptylte skleněnou tyčinkou v malém množství přidané destilované vody, čímž ji promyjete a odstraníte zbytky matečného louhu. Následně sraženinu opět usadte centrifugací, promývací vodu odsajte kapátkem a ke sraženině na dně zkumavky přidejte činidlo, v němž zkoušíte rozpustnost této sraženiny. Poté sraženinu v činidle rozptylte pomocí skleněné tyčinky a bedlivě sledujte zda se v činidle rozpouští a mizí za vzniku čirého roztoku.

Komplexotvorná a redoxní činidla přikapávejte k malému podílu vzorku ve zkumavce také kapátkem a opět bedlivě sledujte průběh vzniku komplexu či probíhající redoxní reakci po každé přidané kapce činidla. Sledujte barvu vznikajícího komplexu a jeho intenzitu, popřípadě věnujte pozornost uvolňujícímu se plynu a jeho charakteristickému zápachu. Vznikající plyn nikdy nenasávejte přímo z hrdla zkumavky do svého nosu, ale mávnutím ruky od hrdla zkumavky směrem k vašemu nosu zaveďte k nosním dírkám trochu analyzovaného plynu, který opatrně nasajte do svých nosních dírek a plyn identifikujte.

Na svém laboratorním stole najdete běžná srážecí, komplexotvorná a redoxní analytická činidla včetně zředěných a koncentrovaných kyselin a zásad. Další činidla ve formě roztoku případně jako pevné substance se nacházejí v poličce s činidly. V této poličce naleznete i roztoky všech kationtů a aniontů, které v analyzovaných vzorcích dokazujete a které vám slouží k provedení srovnávacích důkazů s analytickými činidly.

Ke srážení sulfidů v kyselém či amoniakálním prostředí používejte roztok sulfidu sodného, který se nachází v digestoři. Roztok sulfidu sodného je silně alkalický, a proto absorbuje oxid uhličitý ze vzduchu, který se v něm rozpouští a vytváří v něm uhličitán sodný. Roztok sulfidu sodného tedy sráží částečně kationty 4. analytické třídy přítomným uhličitánem sodným jako uhličitany těchto kationtů ve formě bílého zákalu, který nezaměňujte se sraženinou sulfidu kationtu 2. či 3. analytické třídy. Srážíte-li kationty 2. analytické třídy v kyselém roztoku přikapáváním sulfidu sodného, může jeho nadbytek zneutralizovat přítomnou kyselinu a vytvořit zásadité prostředí vhodné pro srážení kationtů 3. analytické třídy. Při každém srážení kationtů 2. analytické třídy sulfidem sodným se vyvarujte tohoto nedopatření tím, že prověříte dostatečnou kyselost sráženého roztoku na konci srážení sulfidem sodným pomocí univerzálního indikátorového papírku.

Identifikace pevného anorganického vzorku

Nejprve si pevný vzorek pečlivě prohlédněte a všimněte si jeho charakteristických vnějších vlastností jako je barva a případný tvar krystalů. Barevný vzorek může obsahovat barevný kationt popřípadě aniont a toto zbarvení by vám mělo usnadnit jeho důkaz.

Následně se snažte pevný vzorek rozpustit. Zkuste jej rozpouštět v destilované vodě za studena, a pokud nejste úspěšní, tak za tepla, popřípadě za varu na vodní lázni. Nerozpouští-li se pevný vzorek v destilované vodě za studena, za tepla a ani za varu, rozpouštějte jej nejprve ve zředěné kyselině chlorovodíkové a v případě neúspěchu použijte koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou. Neuspějete-li s rozpouštěním v kyselině chlorovodíkové, rozpouštějte jej ve zředěné kyselině dusičné a v případě neúspěchu použijte koncentrovanou kyselinu dusičnou. Pokud se vám nepodařilo rozpustit pevný vzorek ani v kyselině chlorovodíkové a ani v kyselině dusičné, pak jej rozpouštějte v lučavce královské, což je směs 3 dílů koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 1 dílu koncentrované kyseliny dusičné. Rozpouštění v koncentrovaných kyselinách a v lučavce provádějte za varu na vodní lázni a v zapnuté digestoři. Při rozpouštění pevného vzorku v kyselinách a v lučavce bedlivě sledujte, zda-li se vzorek při rozpouštění rozkládá za vývoje nějakého charakteristického plynu a vznikající plyn identifikujte, neboť poukazuje na těkavý aniont přítomný v rozpouštěném pevném vzorku. Po rozpouštění pevného vzorku v kyselině či lučavce je třeba kyseliny z roztoku vyvařit téměř do sucha a odpařený rozpustný zbytek znovu rozpustit v malém množství destilované vody. Pokud univerzální indikátorový papírek indikuje kyselost vzniklého roztoku i po této operaci, zneutralizujte jej několika kapkami zředěného amoniaku až do neutrální reakce.

Po převedení pevného vzorku do roztoku dokazujte kationt a pak i aniont. Pro důkaz kationtu ve vzorku proveďte reakce podílu roztoku vzorku se skupinovými činidly pro kationty a podle barevných sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o který kationt v pevném vzorku by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy je dokazovaný kationt použitím analytických činidel pro rozřazení kationtů do jednotlivých analytických tříd. Z takto zjištěných informací o dokazovaném kationtu dedukujte, který kationt je ve vašem vzorku přítomen a dokažte jej alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný kationt. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným kationtem z postranní skříňky.

Při důkazu aniontu vezměte v úvahu, že těkavý aniont přítomný v pevném vzorku mohl uniknout během rozpouštění vzorku v kyselině či lučavce ve formě plynu. Za této situace jej dokažte na základě identifikace charakteristického plynu, jenž unikal při rozpouštění pevného vzorku. V roztoku s rozpuštěným pevným vzorkem pak většinou naleznete aniont pocházející z kyseliny použité pro rozpouštění pevného vzorku. V případě důkazu aniontu v roztoku s rozpuštěným vzorkem proveďte reakce podílu roztoku vzorku se skupinovými činidly pro anionty a podle sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o který aniont v pevném vzorku by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy je hledaný aniont použitím stejných analytických činidel pro rozřazení aniontů do jednotlivých analytických tříd. Z takto zjištěných informací o dokazovaných aniontech dedukujte, který aniont je přítomný v pevném vzorku a dokažte jej alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný aniont. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným aniontem z postranní skříňky.

Identifikace pevného vzorku vyžaduje vaše logické a integrované myšlení a částečně detektivní přístup k řešení tohoto komplexního úkolu analytické chemie, neboť neexistuje univerzální postup identifikace a důkazu, který by se nechal použít pro všechny možné vzorky.

Všechny reakce vedoucí k důkazu kationtů a aniontů obsažených ve vzorku vyjádřete vyčíslenou stechiometrickou rovnicí.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Acidobazické titrace

V acidimetrii se používá odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové, který slouží k titraci hydroxidů a ostatních zásaditých látek. Odměrný roztok HCl se standardizuje, tj. určí se jeho přesná koncentrace, na pevný dekahydrát tetraboritanu sodného ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

Naopak, v alkalimetrii je titračním činidlem odměrný roztok hydroxidu sodného, kterým lze titrovat silné i slabé kyseliny. Odměrný roztok NaOH se standardizuje, tj. určí se jeho přesná koncentrace, na pevný dihydrát kyseliny šťavelové, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Z přesné molární koncentrace odměrného roztoku lze vypočítat faktor f , kterým je třeba násobit správnou, tedy teoretickou, molární koncentraci odměrného roztoku, abychom získali přesnou, tedy skutečnou, molární koncentraci.

$$c(\text{přesná}) = f \cdot c(\text{správná})$$

Kvalitativní analýza vzorků

Na laboratorním stole máte kapalným vzorek hydroxidu (St I) nebo kyseliny (St II). Vzorek může obsahovat NaOH, KOH, HCl, HNO_3 nebo H_2SO_4 . Kvalitativní analýzou zjistíte, jaký hydroxid či kyselinu vzorek obsahuje a po přípravě odměrného roztoku zanalyzujete vzorek kvantitativně.

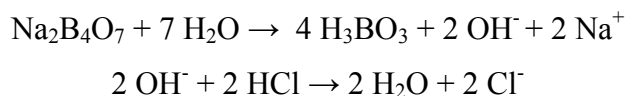
Příprava a standardizace 0,5 M odměrného roztoku HCl

(St I)

Vypočítejte, kolik mililitrů koncentrované 35% kyseliny chlorovodíkové mající hustotu $1,18 \text{ g ml}^{-1}$ potřebujete k přípravě 1,0 litru 0,5 M odměrného roztoku HCl. ($M_r(\text{HCl}) = 36,47$)

Vypočítané množství 35% HCl odměřte odměrným válcem v digestoři a po přelití do 1000 ml odměrné baňky zředte konc. HCl destilovanou vodou na celkový objem 1 litru rovněž v digestoři a vzniklý roztok důkladně promíchejte. Takto připravený 0,5 M odměrný roztok HCl o přibližné koncentraci je ještě nutno standardizovat na primární standard, což je v acidimetrii pevný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, čímž se zjistí přesná (tj. skutečná) koncentrace odměrného roztoku HCl.

Tetraboritan sodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ve vodných roztocích reaguje zásaditě v důsledku hydrolyzy. Hydroxidové anionty uvolněné při této hydrolyze jsou pak při titraci 0,50 M odměrným roztokem HCl neutralizovány za vzniku vody.



Reagencie: 0,50 M odměrný roztok HCl, pevný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ jako primární standard, roztok methylčerveně jako indikátor.

Je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20 ml. Vypočítejte tedy, kolik gramů pevného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ je třeba navážít, aby se spotřeba 0,5 M odměrného roztoku HCl na titraci tohoto množství primárního standardu pohybovala okolo 20 ml. $M_r(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) = 381,43$

Přesně odvážené množství (s přesností na 0,1 mg) z vypočítaného rozmezí spláchněte z lodičky destilovanou vodou do titrační baňky. Po rozpuštění zředte na celkový objem asi 50 ml, přidejte několik kapek roztoku methylčerveně jako indikátoru a titrujte připraveným 0,5 M odměrným roztokem HCl ze žlutého do červeného zbarvení, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu.

Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku HCl a z ní vypočítejte faktor f (na čtyři desetinná místa), který je třeba poznamenat na láhev s 0,5 M odměrným roztokem HCl.

Při titraci silné zásady (např. KOH a NaOH) 0,5 M odměrným roztokem HCl dochází při neutralizaci k tvorbě neutrální soli, a proto při této titraci můžeme použít jako indikátor methyloranž ($pK_i = 4$), methylčerveně ($pK_i = 5$) anebo fenolftalein ($pK_i = 9$).

Reagencie: 0,5 M standardní odměrný roztok HCl, roztok fenolftaleinu jako indikátor.

Odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 ml vodného vzorku KOH nebo NaOH do titrační baňky, zřed'te jej asi na 50 ml destilovanou vodou a přidejte 3 kapky fenolftaleinu jako indikátoru. Roztok titrujte titračním činidlem z červeného do bezbarvého zbarvení, až jediná kapka titračního činidla úplně odbarví titrovaný roztok.

Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení příslušného hydroxidu v kapalném vzorku (o hustotě 1 g ml^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05. $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$ $M_r(\text{KOH}) = 56,11$

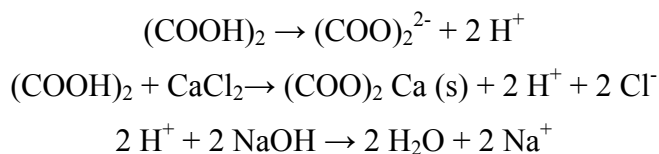
Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Příprava a standardizace 0,5 M odměrného roztoku NaOH (St II)

Při přípravě bezuhlíčanového odměrného roztoku hydroxidu sodného je výhodné vycházet z nasyceného roztoku NaOH, ve kterém je Na₂CO₃ takřka nerozpustný. Vypočítejte, kolik mililitrů koncentrovaného 44% NaOH o hustotě 1,468 g ml⁻¹ potřebujete k přípravě 1,0 litru 0,5 M odměrného roztoku NaOH. $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$

Vypočítané množství 44% NaOH odměřte odměrným válcem v digestoři a po přelití do 1000 ml odměrné baňky zřed'te koncentrovaný NaOH destilovanou vodou na celkový objem 1 litru a vzniklý roztok důkladně promíchejte. Takto připravený 0,5 M odměrný roztok NaOH o přibližné konc. je ještě nutno standardizovat na primární standard, což je v alkalimetrii pevná (COOH)₂·2H₂O, čímž se zjistí přesná (tj. skutečná) koncentrace odměrného roztoku NaOH.

Kyselina šťavelová ve vodných roztocích disociuje do dvou disociačních stupňů. Vodíkové kationty uvolněné při této disociaci jsou pak při titraci 0,5 M odměrným roztokem NaOH neutralizovány za vzniku vody. Před bodem ekvivalence přidáváme k titrovanému roztoku roztok CaCl₂, který vysráží šťavelan vápenatý a zároveň uvolní z kyseliny šťavelové úplně disociovanou HCl pro zřetelný přechod indikátoru.



Reagencie: 0,5 M odměrný roztok NaOH, pevná (COOH)₂·2H₂O jako primární standard, 20% roztok CaCl₂, roztok methylované jako indikátor.

Je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20 ml. Vypočítejte, kolik gramů pevné (COOH)₂·2H₂O je třeba navážít, aby se spotřeba 0,5 M odměrného roztoku NaOH na titraci tohoto množství primárního standardu pohybovala okolo 20 ml.

$$M_r(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126,07$$

Přesně odvážené množství (COOH)₂·2H₂O (s přesností na 0,1 mg) z vypočítaného rozmezí spláchněte z lodičky destilovanou vodou do titrační baňky. Zřed'te na celkový objem asi

50 ml a po rozpuštění přidejte několik kapek roztoku methyloranže jako indikátoru a titrujte připraveným 0,5 M odměrným roztokem NaOH z červeného do oranžového zabarvení. Těsně před ekvivalencí přidejte 10 ml 20% CaCl₂ a reakcí vzniklou úplně disociovanou kyselinu chlorovodíkovou dotitrujte opět z červeného až do žlutého zabarvení, do okamžiku, kdy jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu.

Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titr. činidla vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku NaOH a z ní vypočítejte faktor f (na čtyři desetinná místa), který je třeba poznamenat na láhev s 0,5 M odměrným roztokem NaOH.

Alkalimetrické stanovení silné kyseliny (St II)

Při titraci silné kyseliny (např. HCl, HNO₃ a H₂SO₄) 0,5 M odměrným roztokem NaOH dochází při neutralizaci k tvorbě neutrální soli, a proto při této titraci můžeme použít jako indikátor methyloranž ($pK_i = 4$), methylčerveně ($pK_i = 5$) anebo fenolftalein ($pK_i = 9$).

Reagencie: 0,5 M standardní odměrný roztok NaOH, roztok fenolftaleinu jako indikátor

Odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 ml vodného vzorku HCl, HNO₃ nebo H₂SO₄ do titrační baňky, zřeďte jej asi na 50 ml destilovanou vodou a přidejte 3 kapky fenolftaleinu jako indikátoru. Roztok titrujte titračním činidlem z bezbarvého do červeného zabarvení, až jediná kapka titračního činidla červeně zabarví titrovaný roztok.

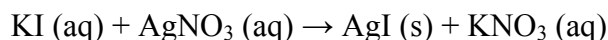
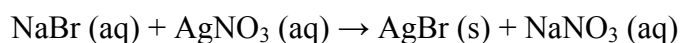
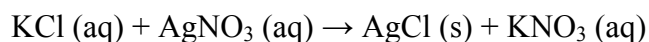
Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení příslušné kyseliny v kapalném vzorku (o hustotě 1 g ml⁻¹) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$M_r(\text{HCl}) = 36,47 \quad M_r(\text{HNO}_3) = 63,01 \quad M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,07$$

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

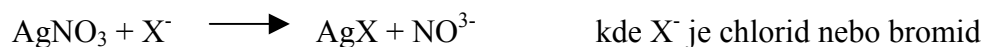
Srážecí titrace

Při srážecích titracích bývá nejčastěji titračním činidlem odměrný roztok dusičnanu stříbrného, pak mluvíme o argentometrických titracích či argentometrii. Odměrným roztokem AgNO_3 lze srážet, a tudíž i titrovat zejména chloridové, bromidové a jodidové anionty.



Stanovení halogenidů argentometricky podle Mohra (Ag)

Při titraci podle Mohra lze titrovat rozpustné chloridy nebo bromidy, jako indikátor se do titrovaného roztoku přidává roztok K_2CrO_4 . Při této titraci se přidávaným titračním činidlem nejprve sráží chloridové popřípadě bromidové anionty, jejichž stříbrné soli jsou bílé nebo nažloutlé. Po jejich vysrážení se dalším přidávkem odměrného roztoku AgNO_3 překročí součin rozpustnosti Ag_2CrO_4 , který se vysráží a jeho červenohnědé zbarvení indikuje konec titrace.



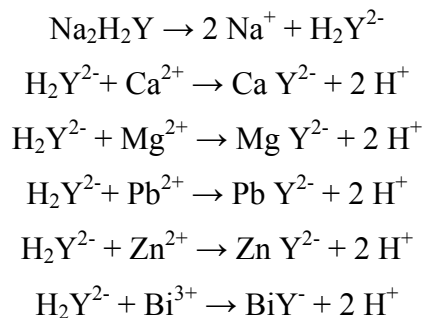
Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok AgNO_3 , 5% roztok K_2CrO_4

Ke stanovení si odvažte 0,4 g vzorku, rozpust'ete ve vodě a doplňte v odměrné baňce na 100 ml destilovanou vodou. Do titrační baňky odpipetujte 10 ml tohoto roztoku, přidejte 30 ml destilované vody a asi 1 ml 5% roztoku K_2CrO_4 . Vzorek se titruje odměrným roztokem AgNO_3 až se sraženina zbarví slabě hnědočerveně.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, jenž na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Chelatometrické titrace

V chelatometrii je odměrným činidlem roztok chelatonu 3 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), což je disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (H_4Y či EDTA). Chelaton 3 v roztoku disociuje za tvorby dihydrogen-ethylen-diamintetraoctanového aniontu (H_2Y^{2-}), který vytváří s dvojmocnými, trojmocnými a čtyřmocnými kationty kovů stálé komplexy zvané chelatonáty. Chelatonáty mají vždy složení 1:1, tedy jeden centrální atom je komplexován jedním ligandem. Při titraci chelatonem 3 se uvolňují vodíkové kationty, které by vznikající komplex rozkládaly, a proto je nutné titrovaný roztok pufrovat.



Při chelatometrických titracích se konec titrace indikuje použitím vhodného metalochromního indikátoru. Ten se chová jako ligand a vytváří s titrovanými kationty kovu před bodem ekvivalence barevný komplex, který je však méně stálý než chelatonát příslušného kationtu kovu. V bodě ekvivalence je metalochromní indikátor vytěsněn z komplexu chelatonem 3, čímž změní své zbarvení, a tím indikuje konec titrace.

Chelatometrické stanovení zinku

(Ch I)

Zinečnatá sůl se titruje v prostředí amoniakálního tlumivého roztoku (Schwarzenbachova pufro) za přítomnosti eriochromové černi T jako indikátoru.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ o známém f , Schwarzenbachův pufr o $\text{pH} = 10$ (směs $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), eriochromčern T jako indikátor.

Odvažte přesně asi 0,3 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do 150 ml kádinky, rozpusťte přibližně ve 100 ml destilované vody a kvantitativně převed'te do titrační baňky. Přidejte 5 ml amoniakálního pufru a malé množství indikátoru, aby byl roztok výrazně červenofialově zbarven. Titrujte do čistě modrého zbarvení.

Po této orientační titraci odvažte do tří titračních baněk opět přesně asi 0,3 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg) a celý postup zopakujte.

Ze spotřeby titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení Zn^{2+} v analyzovaném pevném vzorku v hmotnostních procentech. $A_r(\text{Zn}) = 65,39$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Stanovení tvrdosti vody

(Ch II)

Celková tvrdost vody je dána koncentrací kationtů dvojmocných kovů alkalických zemin, hlavně Ca^{2+} a Mg^{2+} , ve vodě. Výsledek stanovení tvrdosti vody se zpravidla udává v německých stupních tvrdosti ($^{\circ}\text{N}$). Koncentrace 1 mmol l^{-1} Ca^{2+} nebo Mg^{2+} ve vodě rozpuštěných iontů odpovídá $5,6 \text{ }^{\circ}\text{N}$. Při chelatometrickém stanovení celkové tvrdosti vody se Ca^{2+} a Mg^{2+} titrují odměrným roztokem chelatonu 3 v prostředí Schwarzenbachova pufru o $\text{pH} = 10$, v němž se nejprve s Ca^{2+} ($\beta = 10^{11}$) a pak i s Mg^{2+} ($\beta = 10^9$) tvoří pevné chelatonáty. Jako indikátor se

používá eriochromčern T. Titruje se z vínově červeného zbarvení komplexu indikátoru s Mg^{2+} do modrého zbarvení volného indikátoru, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu indikátoru. V silně alkalickém prostředí po přidavku 1 M NaOH se tvoří pevný chelatonát pouze s Ca^{2+} , avšak nikoliv s Mg^{2+} , neboť ty se vysráží v podobě $Mg(OH)_2$, v němž jsou maskovány. Jako indikátor se používá murexid. Titruje se z oranžově červeného zbarvení komplexu indikátoru s Ca^{2+} do červenofialového zbarvení volného indikátoru, až jediná kapka odměrného činidla dokončí barevnou změnu indikátoru.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok Na_2H_2Y o známém f , Schwarzenbachův pufr o pH = 10 (směs NH_4Cl + NH_4OH), 1 M NaOH, eriochromčern T a murexid (směs s NaCl v poměru 1:100) jako indikátory.

Ze vzorku vody, jejíž tvrdost stanovujete, odměřte 100 ml do odměrné baňky. Vzorek kvantitativně převed'te do titrační baňky a přidejte 5 ml Schwarzenbachova tlumivého roztoku a eriochromčern T jako indikátor a ztitrujte Ca^{2+} a Mg^{2+} titračním činidlem z vínově červeného do modrého zbarvení. Dalších 100 ml roztoku odměřte stejným způsobem a přelijte do čisté titrační baňky, přidejte 5 ml 1 M NaOH a murexid jako indikátor. Poté ztitrujte pouze Ca^{2+} titračním činidlem z oranžově červeného do červenofialového zbarvení.

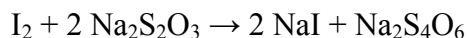
Obě titrace proved'te třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte tvrdost vody (voda v 500 ml odměrné baňce) v německých stupních ($^{\circ}N$), obsah CaO v $mg\ l^{-1}$ a obsah MgO v $mg\ l^{-1}$ pro každé stanovení. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$M_r(CaO) = 56,80 \quad M_r(MgO) = 40,31$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Jodometrická titrace

V jodometrii se používá odměrný roztok jodu (I_2) a odměrný roztok thiosíranu sodného ($Na_2S_2O_3$), který v kyselém prostředí stechiometricky redukuje jod na jodid (I^-) a sám se oxiduje na tetrathionan sodný ($Na_2S_4O_6$). Jedna molekula jodu oxiduje dvě molekuly thiosíranu sodného.

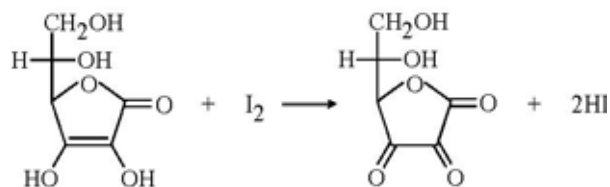


Odměrným roztokem I_2 lze v kyselém prostředí přímo titrovat různé anorganické a organické analyty, které se jodem stechiometricky oxidují. Nepřímé jodometrické titrace se používá ke stanovení analytů, které lze stechiometricky oxidovat jodem v alkalickém prostředí. V tomto případě se nechá reagovat nadbytek odměrného roztoku I_2 se vzorkem v prostředí hydroxidu sodného, čímž dojde ke stechiometrické spotřebě jodu na oxidaci příslušného analytu. Poté se roztok okyslí a nespotřebovaný nadbytek I_2 se ztitruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$. Oxidace jodidu draselného na jod v kyselém prostředí se využívá ke stanovení analytů s oxidačními vlastnostmi. Při tomto stanovení se nechá vzorek reagovat v kyselém prostředí s nadbytkem KI, který je analytem stechiometricky oxidován na I_2 . Uvolněný jod se ztitruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$.

Při jodometrických titracích se konec titrace indikuje škrobem, neboť se jodem barví modře popřípadě hnědě podle druhu použitého škrobu.

Stanovení kyseliny askorbové v tabletě Celaskonu (I)

Kyselinu askorbovou neboli vitamin C ($C_6H_8O_6$) lze v kyselém prostředí stechiometricky oxidovat jodem na kyselinu dehydroaskorbovou ($C_6H_6O_6$), přičemž jedna molekula kyseliny askorbové reaguje právě s jednou molekulou jodu.



Vzorek kyseliny askorbové můžeme přímo titrovat v kyselém prostředí odměrným roztokem I_2 . Před koncem titrace může tato redoxní reakce probíhat relativně pomalu, a proto je nutné v okolí bodu ekvivalence titrovaný roztok opatrně a důkladně promíchávat, a tím podpořit reakci. Jako indikátor se při této jodometrické titraci používá roztok škrobu, který svým modrým či hnědým zbarvením indikuje konec titrace.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok I_2 o známém f , 0,05 M H_2SO_4 , roztok škrobu jako indikátor.

Stanovte obsah vitamínu C v tabletě Celaskonu, která je analyzovaným vzorkem. Nejprve tabletu přesně zvažte na analytických vahách. Poté rozetřete tabletu v třecí misce a rozdělte ji na analytických vahách na tři podíly srovnatelné hmotnosti. Přesně zvážený podíl pevného vzorku spláchněte kvantitativně destilovanou vodou do titrační baňky, rozpust'ete jej v 50 ml destilované vody, přidejte 5 ml 0,05 M kyseliny sírové a 3 ml roztoku škrobu jako indikátoru. Roztok titrujte titračním činidlem až jediná kapka titračního činidla změní zbarvení titrovaného roztoku na modré popřípadě hnědé. Titraci proved'te s každým podílem tablety Celaskonu zvlášť, tedy třikrát.

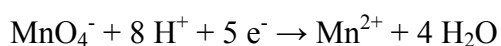
Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte obsah vitamínu C v mg v analyzované tabletě Celaskonu a procentuální zastoupení kyseliny askorbové v tabletě. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$M_r(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Manganometrické titrace

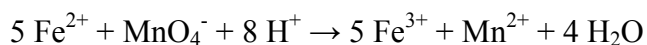
V manganometrii je titračním činidlem odměrný roztok manganistanu draselného, který je v kyselém prostředí silným oxidačním činidlem a stechiometricky oxiduje mnoho anorganických a organických látek. Titrace se nejčastěji provádí v prostředí kyseliny sírové, neboť kyselina chlorovodíková může být částečně oxidována manganistanem draselným na plynný chlór, což manganometrické stanovení ruší. Při titraci v kyselém prostředí vyměňuje manganistanový anion pět elektronů, neboť je redukován analytem na manganatý kation.



Odměrný roztok manganistanu draselného má typické fialové zabarvení. Manganatá sůl vznikající jeho redukcí je bezbarvá. Fialové zabarvení titračního činidla lze využít k indikaci konce titrace, kdy první nadbytečná kapka odměrného roztoku KMnO_4 zbarví titrovaný roztok růžově až fialově.

Stanovení Fe^{2+} v $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Mn)

Železnaté ionty lze oxidovat stechiometricky manganistanem draselným v kyselém prostředí, přičemž jeden železnatý kationt vyměňuje jeden elektron při oxidaci na železitý kationt a jeden manganistanový aniont přijímá pět elektronů při redukcí na manganatý kationt. K titrovanému roztoku se přidává kyselina trihydrogenfosforečná, která tvoří se vznikající železitou solí bezbarvý komplex. Odměrný roztok manganistanu draselného má typické fialové zabarvení. Manganatá sůl vznikající jeho redukcí je bezbarvá. Fialové zabarvení titračního činidla lze využít k indikaci konce titrace, kdy první nadbytečná kapka odměrného roztoku KMnO_4 zbarví titrovaný roztok slabě růžově až fialově.



Reagencie: 0,02 M standardní odměrný roztok KMnO_4 , konc. kyselina trihydrogenfosforečná, koncentrovaná kyselina sírová

Odvažte přesně asi 0,4 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do kádinky, rozpusťte přibližně ve 150 ml destilované vody a kvantitativně převed'te do titrační baňky. Přidejte 5 ml koncentrované kyseliny sírové a 5 ml koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné.

Po této orientační titraci odvažte do tří titračních baněk opět přesně asi 0,4 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg) a celý postup zopakujte.

Ze spotřeby titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení Fe^{2+} v analyzovaném pevném vzorku v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$A_r(\text{Fe}) = 55,85$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Konduktometrie (KT)

Velmi důležitou fyzikální vlastností roztoků elektrolytů je jejich schopnost vést elektrický proud. Vedení proudu v roztocích umožňuje pohyb nabitých iontů, vzniklých disociací elektrolytů. Tomuto pohybu říkáme migrace. Proto je vodivost roztoků závislá na počtu iontů a na pohyblivosti iontů. Rovněž viskozita a teplota roztoku mají vliv na vodivost.

Schopnost elektrolytů vést elektrický proud se obvykle nevyjadřuje odporem elektrolytu, ale jeho převrácenou hodnotou, která se nazývá vodivost.

K měření vodivosti elektrolytu se používá vodivostních cel, jejichž podstatu obvykle tvoří dvě platinové elektrody povlečené platinovou černí. Pro odpor vodivostní cely R platí, že je přímo úměrný vzdálenosti mezi elektrodami d a nepřímo úměrný jejich ploše q :

$$R = \rho \cdot d / q \quad (1)$$

kde konstanta úměrnosti ρ je měrný odpor elektrolytu, jehož převrácená hodnota se nazývá měrná vodivost a značí se γ .

Rovnici (1) lze tedy napsat ve tvaru:
$$R = d / (\gamma \cdot q) \quad (2)$$

Výraz (1) je pro danou celu konstantní a nazývá se odporová konstanta vodivostní cely (značí se symbolem C).

Měrnou vodivost elektrolytu lze tedy vypočítat z rovnice (2), změříme-li vodivost elektrolytu v použité cele:
$$\kappa = C / R \quad C = \kappa_{\text{tabelovaná}} / \kappa_{\text{měřená}} \quad (3)$$

Hlavní jednotkou měrné vodivosti je siemens na metr a označuje se symbolem $S \text{ m}^{-1}$ (siemens je totéž, co dříve reciproký ohm).

K měření vodivosti elektrolytu nelze použít stejnosměrný proud, neboť v důsledku elektrolýzy by docházelo k polarizaci elektrod a naměřená hodnota vodivosti by byla zcela nesprávná. Proto se měření provádí střídavým proudem, jehož frekvence má být tím větší, čím větší je vodivost měřeného roztoku. Polarizaci se též čelí pokrytím platinových elektrod vodivostní nádobky platinovou černí. Měření vodivosti roztoků lze nejpřesněji uskutečnit měřením jejich odporu metodou Wheatstoneova můstku napájeného střídavým napětím. V současné době se stále více užívá výchylkových konduktometrů, u nichž se na stupnici přístroje přímo odečítá vodivost v siemensech. Podle Ohmova zákona je velikost střídavého

proudu protékajícího mezi elektrodami přímo úměrná vodivosti roztoku, kterým je nádobka naplněna. U výhybkové metody se velikost proudu tedy i vodivost zjišťuje nepřímou.

Postup měření s koduktometrem OK 102/1 :

1. Vodivostní elektroda se připojí koaxiálním kabelem s koncovkou ke konektoru na zadní části přístroje.
2. Vodivostní elektrodu ponoříme do roztoku tak, aby roztok dokonale pokryl 3 platinové kroužky elektrody.
3. Tlačítkovým vypínačem „ON“ zapneme přístroj (rozsvítí se kontrolní světlo). Asi po 5 minutách je přístroj připraven k měření.
4. Přepínač rozsahu měření přepneme do polohy 150 μS , pak stiskneme tlačítko „CAL“ a pomocí potenciometru „CALIBRATION“ nastavíme ručičku přístroje na dílek, označený červenou ryskou. Pak tlačítko pustíme. Totéž opakujeme při poloze 500 μS .
5. Při vlastním měření postupujeme tak, že přepínač měření rozsahu „RANGE“ přepneme do polohy 500 mS a pak postupně na další rozsahy až získáme na stupnici snadno zjištělnou hodnotu. Poté zkontrolujeme kalibraci přístroje. Případná odchylka se upraví pomocí potenciometru „CALIBRATION“.

1) Stanovení odporové kapacity cely:

Vodivost se měří relativně a to tím způsobem, že se experimentálně stanoví kapacita vodivostní cely C , která je definovaná poměrem $1/q$ (viz rovnice (1) a (2)). Odporová kapacita cely se stanoví pomocí kalibračního roztoku o přesně známé vodivosti. Jako kalibrační roztok slouží roztoky chloridu draselného o různé koncentraci (1 M, 0,1 M, 0,01 M) viz tabulka. U cely naplněné tímto roztokem se změří vodivost v siemensích a z rovnice (3) se při známé vodivosti vypočte odporová konstanta C .

Měrná vodivost roztoků KCl

T (°C)	(S cm ⁻¹) pro roztok		
	1 M - KCl	0,1 M - KCl	0,01 M - KCl
0	0,06541	0,00715	0,000776
10	0,08319	0,00933	0,001020
15	0,09254	0,01048	0,001147
18	0,09824	0,01119	0,001225
20	0,10204	0,01167	0,001278
22	0,10594	0,01215	0,001332
25	0,11180	0,01288	0,001413

Je-li pro danou celu známa její odporová kapacita, pak stačí při měření vzorku o neznámé vodivosti naplnit celu měřeným roztokem a změřit hodnotu $1 / R$. Neznámá měrná vodivost κ se pak vypočítá ze vztahu: $\kappa = C / R$

Znalost odporové kapacity cely není nutná při měřeních, kdy sledujeme změnu vodivosti např. při konduktometrických titracích.

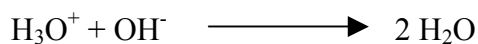
2) Konduktometrické stanovení neznámého vzorku hydroxidu

Konduktometrická titrace je metoda odměrné analýzy, při níž je využito principu konduktometrie pro stanovení bodu ekvivalence. Hledají se změny vodivosti titrovaného činidla. Přitom musí být splněny některé teoretické podmínky:

1. Ke změně vodivosti elektrolytu dochází již jeho ředěním. Pro konduktometrickou titraci je charakteristické, že se při ní používá relativně velmi koncentrovaných titračních činidel a jejich spotřeba nepřesahuje několik mililitrů.

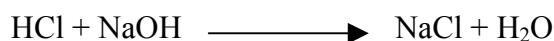
2. Titrované roztoky musí být dostatečně zředěné a titrace musí být prováděna za konstantní teploty.
3. Reakce, na níž je konduktometrické odměrné stanovení založeno, musí být takové, aby při ní docházelo ke změnám vodivosti titrovaného roztoku.

Při acidobazických reakcích dochází ke změnám vodivosti v důsledku reakce:



Konduktometricky určete koncentraci neznámého vzorku hydroxidu sodného

Reagencie: roztok hydroxidu sodného o neznámé látkové koncentraci, roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l.



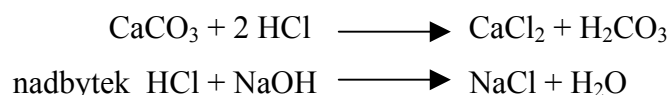
Pipetou odeberte 10 ml vzorku hydroxidu o neznámé koncentraci a doplňte na 100 ml destilovanou vodou. Roztok přelijte kvantitativně do takové kádinky, aby vodivostní cela (její 3 platinové kroužky) byla zcela ponořená. Kádinku se vzorkem a vodivostní celou postavte na míchačku, vložte míchadlo a spusťte míchání. Byretou přidávejte po 0,5 ml titrační činidlo a po každém přidavku odečtěte naměřené hodnoty vodivosti. Titrace je ukončena tehdy, dojde-li k prudkému vzrůstu vodivosti. Ze spotřeby kyseliny chlorovodíkové vypočítejte neznámou koncentraci hydroxidu.

K protokolu připojte graf na milimetrovém papíru, ve kterém bude vynesena závislost vodivosti (mS) na objemu přidaného titračního činidla (ml). V průsečíku proložených přímek je hledaný bod ekvivalence (na ose x je hledaná spotřeba titračního činidla). $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Zpětná titrace (ZT)

Ve vodě nerozpustný uhličitan se rozpustí ve známém přebytku odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové a její nezreagované množství se titruje zpět roztokem hydroxidu známé koncentrace na methylovou oranž jako indikátor. Kyseliny se vždy přidává asi o $\frac{1}{4}$ více než je třeba k rozpuštění uhličitanu.



Reagencie: odměrný roztok HCl o koncentraci $c = 0,5 \text{ mol/l}$, 0,1% roztok methylové oranže, odměrný roztok NaOH o koncentraci $c = 0,5 \text{ mol/l}$.

Přesně odvážené množství uhličitanu vápenatého (přibližně 0,5 g) se kvantitativně vpraví do titrační baňky, přidá se 25 ml 0,5 mol/l HCl, krátce se povaří a zředí destilovanou vodou na celkový objem 50 ml. Přidají se 2 až 3 kapky indikátoru a titruje se zpět 0,5 mol/l roztokem NaOH do změny zabarvení. $(25 - V_{\text{NaOH}})$ ml odpovídá množství kyseliny spotřebované na reakci s uhličitanem, přičemž V_{NaOH} je objem roztoku hydroxidu nutného k retitraci.

Stanovení uhličitanu opakujte ještě 2x. Ze získaných spotřeb vypočítejte procentuální obsah uhličitanu vápenatého ve vzorku. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$M_r(\text{CaCO}_3) = 100,0$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Literatura

1. Coufal P.: Návody k základnímu praktiku z analytické chemie na PŘF UK.
2. Vulterin J., Švecová J.: Příručka analytické chemie, PedF UK Praha (2002)

Pro Pedagogickou fakultu UK vypracovala Ing. Mgr. Štěpánka Kučková, Ph.D.
Říjen 2006