

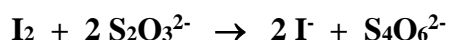
Úloha č. 7

JODOMETRIE, BROMÁTOMETRIE

Stanovení fenolu

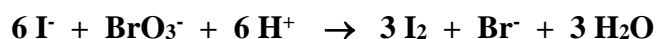
Princip

Pod pojmem jodometrie se zahrnují jednak titrace, při nichž se určují redukovaná ze spotřeby odměrného roztoku jodu, a jednak metody, při nichž se nechají reagovat oxidovadla s přebytkem jodidu a zjišťuje se pak množství oxidací vzniklého jodu, který je ekvivalentní přítomnému, stanovovanému oxidovadlu. Uvolněný jod se titruje roztokem thiosíranu, za vzniku jodidu a tetrathionanu, přičemž tuto titraci můžeme formálně zařadit k reduktometrickým metodám odměrné analýzy (tj. takovým, při kterých se titruje redukčním činidlem):



K visuální indikaci jodometrických stanovení se využívá specifický jodometrický indikátor - škrobový maz. Účinnou složkou tohoto indikátoru je amylosa, což je polysacharid tvořený zřetěženými molekulami glukosy, mající šroubovicovou strukturu. S jodem vytváří modrý komplex, v němž jsou molekuly jodu uzavřeny uvnitř šroubovice. Citlivost této reakce je mimořádná a dovoluje detekovat pro lidský zrak jod ještě v koncentracích 10^{-5} mol/l.

Při titraci thiosíranem je nutno dbát, aby bylo reakční prostředí slabě kyselé, protože v neutrálním nebo zásaditém prostředí by se thiosíran mohl z části oxidovat až na síran. Odměrný roztok thiosíranu není stálý, je nutná jeho standardizace v okamžiku použití. Ta se provádí na $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nebo KBrO_3 nebo KIO_3 . Standard se nechá reagovat v kyselém prostředí s přebytkem KI a vyloučený jod se titruje standardizovaným odměrným roztokem thiosíranu. V této úloze se jako primární standard využívá KBrO_3 :



U bromátometrických metod se používá obvykle odměrný roztok KBrO_3 , který reaguje se stanovovanými redukovanými:



Odměrný roztok KBrO_3 je stálý a připravuje se rozpuštěním navážky KBrO_3 , který je primárním standardem. Titrace se provádějí v roztocích okyselených kyselinou chlorovodíkovou. Indikace bodu ekvivalence je založena na reakci:

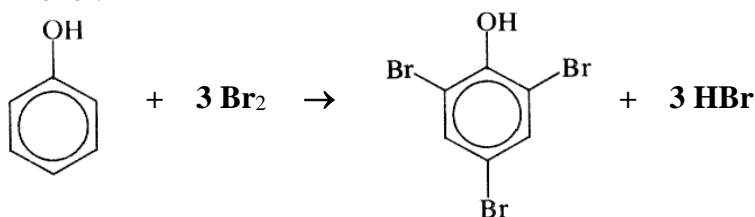


Nepatrným a prvním nadbytkem bromičnanu po dosažení bodu ekvivalence se uvolní Br_2 , který reaguje s přidanou methylovou červení na bezbarvé produkty, takže je bod ekvivalence indikován odbarvením roztoku.

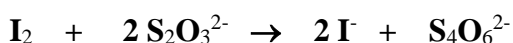
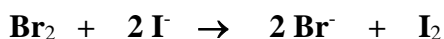
Pro stanovení fenolu se využívá metody založené na substitučním působení bromu. Elementární brom vzniká z okyseleného roztoku bromičnanu v přítomnosti nadbytku bromidu:



Fenol působením nadbytku bromu přechází kvantitativně na ve vodě nerozpustný tribromfenol:



Vzhledem k tomu, že uvedená substituční reakce je relativně pomalá, působí se přebytkem bromu po předepsanou dobu. Přebytek bromu se následně určí jodometricky - do reakčního roztoku se přidá se nadbytek jodidu a vyloučený jod se stanoví titrací thiosíranem:



Celkové množství bromu uvolněného v daném objemu reakční směsi se určí pomocí slepého pokusu nebo se dá též vypočítat ze známého množství přidaného bromičnanu. Obsah fenolu se pak vypočítá z množství spotřebovaného bromu, tj. z rozdílu celkového množství bromu a množství nadbytečného bromu zjištěného jodometrickou titrací.

Chemikálie a činidla:

odměrný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o koncentraci cca 0,05 mol/l

KBrO_3 p.a. (primární standard)

10% vodný roztok KBr

10% vodný roztok KI - !!! připraví si každý sám z pevného KI !!!

škrobový maz (indikátor)

Pracovní postup

1. Příprava 250 ml cca 0,01M roztoku KBrO_3

Vypočítá se navážka KBrO_3 potřebná pro přípravu 250 ml 0,01M roztoku. Naváží se s přesností ± 0.1 mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu KBrO_3 blízká vypočtené navážce, rozpustí se v potřebném množství destilované vody a kvantitativně se převede do 250ml odměrné baňky. Odměrná baňka se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z hodnoty skutečné navážky KBrO_3 se vypočítá skutečná koncentrace připraveného odměrného roztoku:

$$c_{\text{KBrO}_3} = \frac{m_{\text{KBrO}_3}}{M_{\text{KBrO}_3} \cdot V}$$

kde:

m_{KBrO_3} - navážka primárního standardu KBrO_3 [g],

M_{KBrO_3} - molární hmotnost KBrO_3 [g/mol],

V - objem připraveného odměrného roztoku [$100 \cdot 10^{-3}$ ml],

c_{KBrO_3} - koncentrace KBrO_3 v připraveném odměrném roztoku [mol/l].

2. Standardizace odměrného roztoku Na₂S₂O₃

Do 250ml titrační baňky se zabroušenou zátkou se odpipetuje **20 ml** odměrného roztoku KBrO₃ (připraveného v bodě 1), přidá se asi **0,5 g** pevného KI (stačí navažovat na předvážkách) a 2,5 ml 5M-HCl. Baňka se ihned uzavře a po promíchání krouživým pohybem se nechá 5 minut stát. Pak se opláchnou stěny baňky cca 10 ml H₂O pomocí stříčky a vyloučený jod se titruje odměrným roztokem Na₂S₂O₃ až do okamžiku, kdy je reakční směs světle žlutá. Pak se přidá cca 2,5 ml škrobového mazu a pokračuje v titraci tak dlouho, až se modrý roztok právě odbarví - zaznamená se spotřeba **A₁** ml. Celkem se paralelně ztitrují tři alikvotní podíly odměrného roztoku KBrO₃, výsledky se zaznamenají do tabulky a vypočítá se aritmetický průměr jednotlivých spotřeb **A_i**. Aktuální koncentrace odměrného roztoku Na₂S₂O₃ se vypočítá z průměrné spotřeby **A** dle vzorce:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6 \cdot \frac{V_{\text{KBrO}_3} \cdot c_{\text{KBrO}_3}}{A}$$

kde:

- V_{KBrO₃}** - pipetovaný objem odměrného roztoku KBrO₃ [20 ml],
- c_{KBrO₃}** - přesná koncentrace odměrného roztoku KBrO₃, vypočtená v bodě 1 [mol/l],
- A** - aritmetický průměr spotřeb odměrného roztoku Na₂S₂O₃ při titraci [ml],
- c_{Na₂S₂O₃}** - koncentrace odměrného roztoku Na₂S₂O₃ [mol/l].

3. Stanovení fenolu ve vzorku

Roztok vzorku fenolu se ve **100ml** odměrné baňce doplní destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchá. K analýze se pipetuje **20 ml** vzorku do 250ml titrační baňky se zabroušenou zátkou, k tomu se odpipetuje **20 ml** odměrného roztoku KBrO₃ (připraveného v bodě 1), přidají se **2 ml** 10% roztoku KBr a **2,5 ml** 5M-HCl. Baňka se uzavře, krátce promíchá a nechá 15 minut stát. Poté se přidá cca **5 ml** 10% roztoku KI (**postup jeho přípravy navrhnete sami a předložíte vyučujícímu ke kontrole!**), stěny baňky se opláchnou cca 10 ml vody pomocí stříčky a po 2-3 minutách stání se vyloučený jod titruje odměrným roztokem Na₂S₂O₃ až do okamžiku, kdy je reakční směs slabě žlutá. Pak se přidá cca **2,5 ml** škrobového mazu a pokračuje v titraci tak dlouho, až se modrý roztok právě odbarví - zaznamená se spotřeba **B₁**. Titrace vzorku se provede 3x, výsledky se zaznamenají do tabulky a vypočítá se aritmetický průměr jednotlivých spotřeb **B_i**.

Současně se provádí **slepý pokus**; pracuje se analogicky, namísto vzorku se přidá stejné množství destilované vody: do 250ml titrační baňky se zabroušenou zátkou se odměří 20 ml destilované vody (není nutné pipetování, destilovanou vodu stačí odměřit odměrným válcem), k tomu se odpipetuje **20 ml** odměrného roztoku KBrO₃, přidají se **2 ml** 10% roztoku KBr a **2,5 ml** 5M-HCl. Baňka se uzavře a po promíchání se nechá 15 minut stát. Poté se přidá cca **5 ml** 10% roztoku KI, stěny baňky se opláchnou cca 10 ml vody pomocí stříčky a po 2-3 minutách stání se vyloučený jod titruje odměrným roztokem Na₂S₂O₃ až do okamžiku, kdy je reakční směs slabě žlutá. Pak se přidá cca **2,5 ml** škrobového mazu a pokračuje v titraci tak dlouho, až se modrý roztok právě odbarví - zaznamená se spotřeba **B₁⁰**. Slepý pokus se provede rovněž 3x, výsledky se zaznamenají do tabulky a vypočítá se aritmetický průměr jednotlivých spotřeb **B_i⁰**.

Obsah fenolu v analyzovaném vzorku se pak vypočítá následovně:

$$m = \frac{M}{6} \cdot (B^0 - B) \cdot c \cdot f$$

kde:

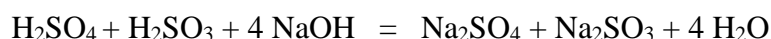
- m** - obsah fenolu v analyzovaném vzorku [mg],
- M** - molární hmotnost fenolu [g/mol],
- B⁰** - průměrná spotřeba odměrného roztoku Na₂S₂O₃ při slepém pokusu [ml],
- B** - průměrná spotřeba odměrného roztoku Na₂S₂O₃ při titraci vzorku [ml],
- c** - koncentrace odměrného roztoku Na₂S₂O₃, vypočtená v bodě 2 [mol/l],
- f** - podílový faktor [100 ml / 20 ml = 5].

Výsledek analýzy udejte v **mg** fenolu v analyzovaném vzorku.

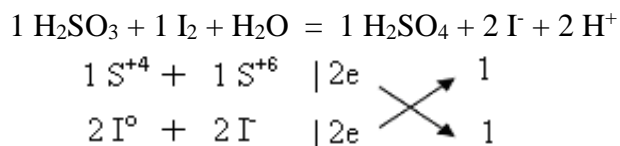
Doplňkové příklady:

1.

Alikvotní podíl 100 ml roztoku vzorku obsahujícího směs kyseliny sírové a siřičité si vyžádal při titraci 0,1M-roztokem NaOH spotřebu 30,0 ml; tato neutralizační titrace stanovuje tedy sumu obou kyselin :



Stejný alikvotní podíl, tedy opět 100 ml vzorku při titraci 0,025M-odměrným roztokem jodu (používá se roztok jodu v jodidu: $I_2 + I^- = I_3^-$) si vyžádal spotřebu 20,0 ml; tato oxidační titrace tedy stanovuje pouze kyselinu siřičitou:



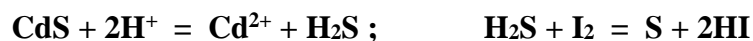
Vypočítejte aciditu vzorku vyjádřenou v mmol H⁺ obsažených v 1000 ml vzorku. Dále vypočítejte látková množství (mmol) a hmotnosti (mg) kyseliny siřičité a sírové obsažené v 1000 ml vzorku.

2.

Odvoďte a podrobně vysvětlete všechny vzorce používané pro výpočty v této úloze.

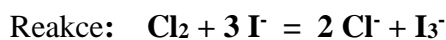
3.

Sirovodík (sulfan) obsažený v 10 litrech vzorku zemního plynu byl absorbován v roztoku kademnaté soli: $H_2S + Cd^{2+} = \underline{CdS} + 2H^+$. Vyloučený CdS byl po filtraci a promytí převeden do 25 ml jodového roztoku v jodidu (I₃⁻). Po okyselení směsi si nadbytečný jod vyžádal 12,5 ml odměrného roztoku Na₂S₂O₃, přičemž jeho spotřeba při slepém pokusu činila 25,7 ml. Kolik gramů H₂S obsahoval 1 m³ analyzovaného plynu, jestliže koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného byla 0,1111 mol/l? Probíhající reakce:



4.

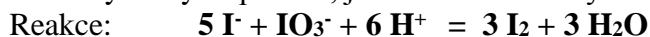
Navážka 2,9999 g chlorového vápna byla převedena do 250 ml odměrné baňky. K alikvotnímu podílu 25 ml byl přidán KI a po okyselení se na vytitrování uvolněného jodu spotřebovalo 19,9 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o koncentraci 0,09990 mol/l. Jaký je obsah účinného chloru?



5.

Jodid-jodičnanový roztok byl okyselen přídavkem 1M - HCl.

a) Kolik ml kyseliny se přidalo, jestliže množství vyloučeného jodu činilo 0,38076 g .



b) Kolik 1M - HCl se přidalo, jestliže se na vytitrování vyloučeného jodu spotřebovalo 25,0 ml 0,1M - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

6.

Navážka 0,8500 g technického siřičitanu sodného byla kvantitativně převedena do 50 ml 0,1M - I_3^- a na titraci nezreagovaného jodu se spotřebovalo 15,0 ml 0,1M - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Kolik % Na_2SO_3 vzorek obsahuje?

7.

Vypočtete obsah fenolu ve Vámi analyzovaném vzorku bez použití spotřeb odměrného roztoku thiosíranu sodného při slepém pokus (hodnoty \mathbf{B}^0) a výsledek porovnejte s výpočtem dle vzorce uvedeného v pracovním postupu. Případné rozdíly se pokuste vysvětlit.

8.

Napište a vyčíslete rovnice chemických reakcí, které by probíhaly při standardizaci odměrného roztoku thiosíranu sodného

a) na primární standard $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

b) na primární standard KIO_3