

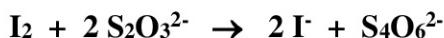
## Úloha č. 7

# JODOMETRIE, BROMÁTOMETRIE

## Stanovení fenolu

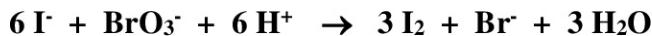
### Princip

Pod pojmem jodometrie se zahrnují jednak titrace, při nichž se určují redukovadla 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 zřetězenými 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 detektovat 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  $K_2Cr_2O_7$  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 redukovadly:



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

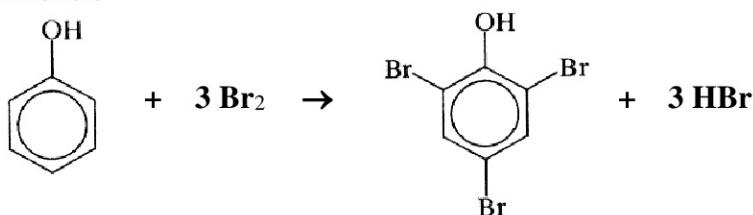


Nepatrým a prvním nadbytkem bromičnanu po dosažení bodu ekvivalence se uvolní  $Br_2$ , který reaguje s přidanou methylovou červení na bezbarvé produkty, takže je bod ekvivalence indikován odbarvením roztoku.

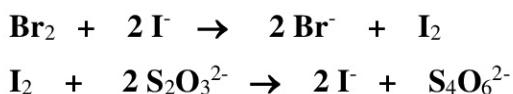
Pro stanovení fenolu se využívá metody založené na substitučním působení bromu. Elementární brom vzniká z okyseleného roztoku bromičnanu v přítomnosti nadbytku bromidu:



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:

$\text{KBrO}_3$  p.a. (primární standard)

roztok  $\text{KBrO}_3$  o koncentraci cca 0,01 mol/l

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

10% vodný roztok KBr

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

škrobový maz (indikátor)

### Pracovní postup

#### 1. Příprava 100 ml cca 0,01M roztoku $\text{KBrO}_3$

Vypočítá se navážka  $\text{KBrO}_3$  potřebná pro přípravu 100 ml 0,01M roztoku. Naváží se s přesností  $\pm 0,1$  mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu  $\text{KBrO}_3$  blízká vypočtené navážce, rozpustí se v potřebném množství destilované vody a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Odměrná baňka se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z hodnoty skutečné navážky  $\text{KBrO}_3$  se vypočítá skutečná koncentrace připraveného odměrného roztoku:

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

kde:

$m_{\text{KBrO}_3}$  - navážka primárního standardu  $\text{KBrO}_3$  [g],

$M_{\text{KBrO}_3}$  - molární hmotnost  $\text{KBrO}_3$  [g/mol],

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

$c_{\text{KBrO}_3}$  - koncentrace  $\text{KBrO}_3$  v připraveném odměrném roztoku [mol/l].

## **2. Standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

Do 250ml titrační baňky se zabroušenou zátkou se odpipetuje **20 ml** odměrného roztoku  $\text{KBrO}_3$  (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  $\text{H}_2\text{O}$  pomocí stříčky a vyloučený jod se titruje odměrným roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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  $A_1$  ml. Celkem se paralelně ztitrují tři alikvotní podíly odměrného roztoku  $\text{KBrO}_3$ , výsledky se zaznamenají do tabulky a vypočítá se aritmetický průměr jednotlivých spotřeb  $A_i$ . Aktuální koncentrace odměrného roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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:

- $V_{\text{KBrO}_3}$  - pipetovaný objem odměrného roztoku  $\text{KBrO}_3$  [20 ml],  
 $c_{\text{KBrO}_3}$  - přesná koncentrace odměrného roztoku  $\text{KBrO}_3$ , vypočtená v bodě 1 [mol/l],  
 $A$  - aritmetický průměr spotřeb odměrného roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  při titraci [ml],  
 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - koncentrace odměrného roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [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** roztoku  $\text{KBrO}_3$  o koncentrace cca 0,01 mol/l (roztok ze zásobní lahve), 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 navrhněte sami a předložte 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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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  $B_1$ . 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 stejně 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** roztoku  $\text{KBrO}_3$  o koncentrace cca 0,01 mol/l, 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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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  $B_1^0$ . Slepý pokus se provede rovněž 3x, výsledky se zaznamenají do tabulky a vypočítá se aritmetický průměr jednotlivých spotřeb  $B_i^0$ .

Obsah fenolu v analyzovaném vzorku se pak vypočítá následovně:

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

kde:

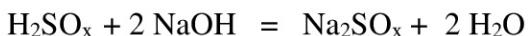
- m** - obsah fenolu v analyzovaném vzorku [mg],
- M** - molární hmotnost fenolu [g/mol],
- B<sup>0</sup>** - průměrná spotřeba odměrného roztoku Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při slepém pokusu [ml],
- B** - průměrná spotřeba odměrného roztoku Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při titraci vzorku [ml],
- c** - koncentrace odměrného roztoku Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vypočtená v bodě 2 [mol/l],
- f** - podílový faktor [100 ml / 20 ml = 5].

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

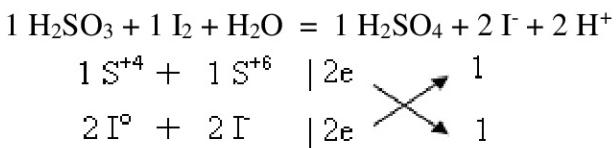
### Doplňkové příklady:

**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<sub>2</sub> + I<sup>-</sup> = I<sub>3</sub><sup>-</sup>) si vyžádal spotřebu 20,0 ml; tato oxidační titrace tedy stanovuje pouze kyselinu siřičitou:



Vypočítejte aciditu vzorku vyjádřenou v mmol H<sup>+</sup> 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<sub>2</sub>S + Cd<sup>2+</sup> = CdS + 2H<sup>+</sup>. Vyloučený CdS byl po filtraci a promytí převeden do 25 ml jodového roztoku v jodidu (I<sub>3</sub><sup>-</sup>). Po okyselení směsi si nadbytečný jod vyžádal 12,5 ml odměrného roztoku Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, přičemž jeho spotřeba při slepém pokusu činila 25,7 ml. Kolik gramů H<sub>2</sub>S obsahoval 1 m<sup>3</sup> analyzovaného plynu, jestliže koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného byla 0,1111 mol/l? Probíhající reakce:



**4.**

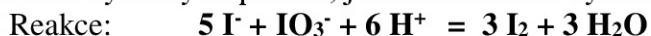
Navážka 2,9999 g chlorového vápna byla převedena do 250 ml odměrné baňky. K alikvotnímu podílu 25 ml byl přidán KI a po okyselení se na vytitrování uvolněného jodu spotřebovalo 19,9 ml Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o koncentraci 0,09990 mol/l. Jaký je obsah účinného chloru?



**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 - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

**6.**

Navážka 0,8500 g technického siřičitanu sodného byla kvantitativně převedena do 50 ml 0,1M - I<sub>3</sub><sup>-</sup> a na titraci nezreagovaného jodu se spotřebovalo 15,0 ml 0,1M - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kolik % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> vzorek obsahuje?

**7.**

Vypočtěte přibližný obsah fenolu ve Vámi analyzovaném vzorku bez použití spotreb odměrného roztoku thiosíranu sodného při slepém pokus (hodnoty **B<sup>0</sup>**) 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 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
b) na primární standard KIO<sub>3</sub>

**9.**

Pokuste se vysvětlit, proč se při nepřímé jodometrické titraci indikátor (škrobový maz) přidává až v průběhu titrace, a ne před jejím započetím. Jaké chyby by případně mohly vzniknout, pokud bychom indikátor přidali hned na začátku titrace?