

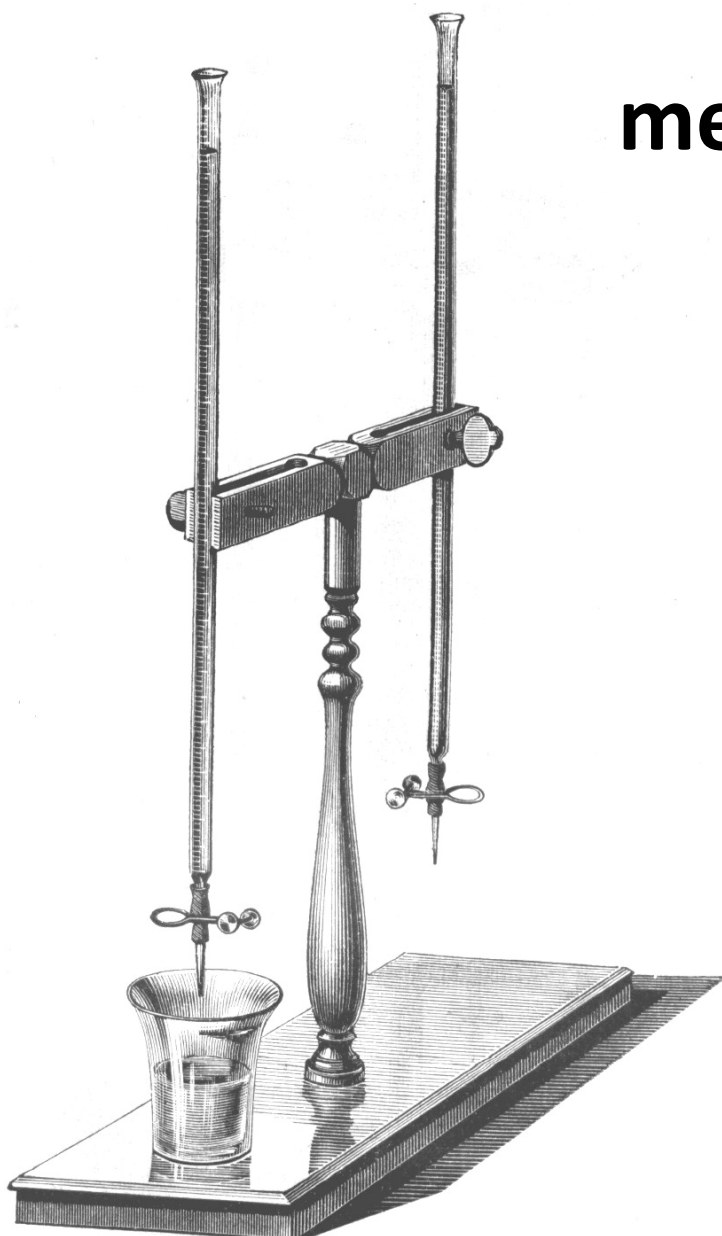
---

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra analytické chemie

# Praktikum z klasických metod analýzy

Karel Nesměrák

13. vydání



Praha 2020

*O přemnohých sice vědách, obzvláště pak o lučbě  
platí ono velmi pravdivé přísloví:  
„Učení bez konání, prázdné bubnování“;  
neboť nikde učení tak nedokonalé  
a nepochopitelné není, jako v nauce lučební,  
neprovází-li je praktické konání a zkoušení.  
Karel Slavoj Amerling, 1843*

## Obsah

1	Úvod k praktiku .....	5
1.1	Vážková analýza .....	5
1.2	Odměrná analýza .....	7
1.3	Obecné pokyny a organizace práce v praktiku .....	8
2	Návody k úlohám .....	11
2.1	Přezkoušení kalibrace odměrných nádob .....	11
2.1.1	Přezkoušení kalibrace odměrné baňky .....	11
2.1.2	Přezkoušení kalibrace nedělené pipety .....	12
2.1.2	Přezkoušení kalibrace byrety .....	12
2.2	Stanovení železa ve formě oxidu železitého .....	13
2.3	Nepřímé stanovení vápníku .....	14
2.4	Příprava a standardizace odměrných roztoků pro acidimetrii a alkalimetrii .....	14
2.4.1	Příprava a standardizace odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové .....	15
2.4.2	Příprava a standardizace odměrného roztoku hydroxidu sodného .....	15
2.5	Stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné .....	16
2.6	Stanovení kyseliny borité .....	17
2.7	Stanovení molární hmotnosti uhličitanu nerozpustného ve vodě .....	17
2.8	Stanovení zinku titrací hexakyanoželeznatanem draselným .....	18
2.8.1	Stanovení stechiometrie reakce .....	18
2.8.2	Stanovení zinečnatých iontů v léčivém přípravku .....	18
2.9	Stanovení stříbra podle Volharda .....	19
2.10	Stanovení zinku v zinkové masti .....	19
2.11	Bromátometrické stanovení askorbové kyseliny .....	20
2.12	Stanovení redukujících cukrů Schoorlovou metodou .....	21
2.13	Reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu .....	22
2.14	Rozbor mosazi .....	23
2.14.1	Rozklad vzorku .....	24
2.14.2	Elektrogravimetrické stanovení mědi .....	24
2.14.3	Gravimetrické stanovení zinku .....	24
2.14.4	Jodometrické stanovení mědi .....	25
2.14.5	Komplexometrické stanovení zinku .....	25
2.15	Stanovení chemické spotřeby kyslíku .....	25
2.16	Stanovení molární hmotnosti aminu titrací v nevodném prostředí .....	26
2.17	Stanovení konvenčních čísel .....	27
2.17.1	Stanovení čísla kyselosti .....	28
2.17.2	Stanovení čísla zmýdelnění .....	28
2.17.3	Stanovení jodového čísla podle Hanuše .....	28
2.18	Stanovení ethanolu Widmarkovou metodou .....	29
	Použitá a doporučená literatura .....	30
	Tabulka molárních hmotností .....	30



# 1 Úvod k praktiku

Výběrové praktikum z klasických metod analýzy je zaměřeno na prohloubení experimentální zručnosti v gravimetrických a volumetrických technikách chemické analýzy. Je určeno především těm studentům, kteří si chtějí prakticky vyzkoušet a osvojit některé méně běžné techniky klasické analytické chemie.

Přestože je v současnosti většina analytických problémů řešena s využitím instrumentálních analytických metod, neztrácí chemické metody analýzy nic na svém významu. Na rozdíl od finančně náročných instrumentálních technik může být v mnoha případech provedení vážkového nebo odměrného stanovení výhodnější z ekonomického nebo i časového hlediska. Klasické chemické metody analýzy se i nadále uplatňují při analýzách méně běžných analytů nebo analýzách, které se provádějí jen sporadicky. Navíc analytický chemik by měl být, i při znalosti a rutinním provádění instrumentální analýzy, schopen provést analýzu klasickým způsobem, který patří a bude patřit k základům jeho oboru.

## 1.1 Vážková analýza

Vážková analýza neboli gravimetrie (z lat. *gravis* = těžký, řec. *μετρεiv* = měřit) zahrnuje všechny analytické techniky, při nichž se z měření hmotnosti nebo jejich změn stanovuje složení vzorku. Vážková analýza patří k nejstarším kvantitativním analytickým technikám. Stanovení založená na vzniku a vážení sraženin byla rozvinuta již na počátku 19. století, a to bez znalosti správného chemického složení těchto sraženin a stechiometrie reakcí. Gravimetrické faktory byly v té době stanovovány experimentálně, na základě srážení známé hmotnosti čistého analytu – tedy dnešní terminologií s využitím referenčních materiálů.

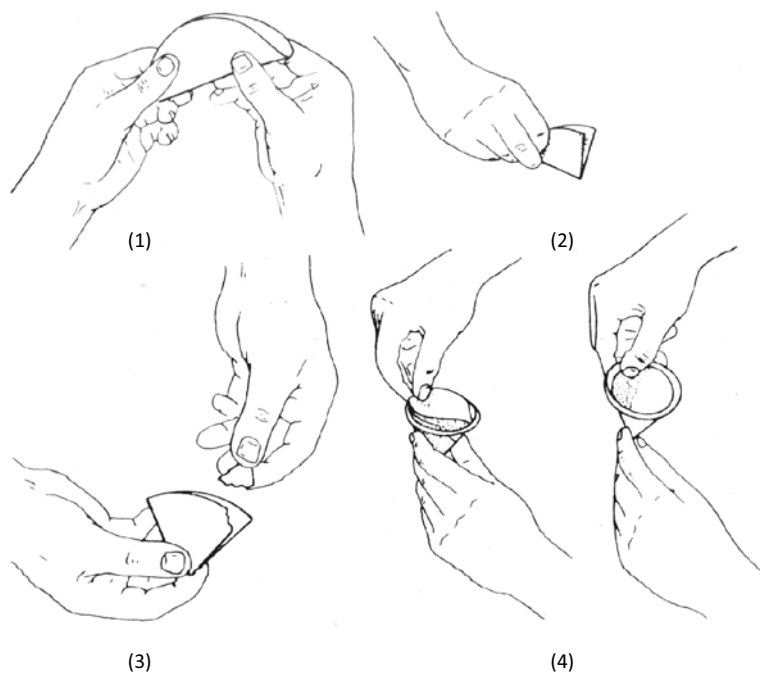
Přesto, že pro svoji časovou náročnost patří gravimetrie v praxi k již velmi málo využívaným technikám, jedná se o techniku s velikou předností – vážková analýza je jednou z mála analytických technik přímo založených na základních jednotkách soustavy SI (hmota a látkové množství). Navíc se jedná o absolutní techniku nevyžadující kalibraci. Nezanedbatelnou výhodou je i možnost stanovit analyt, jehož obsah ve vzorku se pohybuje v řádu jednotek až desítek procent. Vážková analýza je pro svoji vysokou přesnost používána i při validaci nových instrumentálních stanovení nebo při kontrole referenčních materiálů.

První gravimetrickou úlohou zařazenou do praktika je přezkoušení kalibrace odměrných nádob (úloha 2.1), která patří k základním, byť často opomíjeným, dovednostem dobrého analytického chemika, aby mohl zajistit jakost výsledků svých stanovení.

Teoretické základy gravimetrických stanovení jsou dostatečně podány v základních analytických monografiích, následně jsou jen připomenuty některé zásady praktického provedení gravimetrické analýzy.

Vzniklá sraženina má být hrubozrná (aby se snadno filtrovala) a neznečištěná okludovanými nečistotami. Proto je třeba srážet pomalu, tak, že k roztoku analytu v kádince vhodné velikosti se roztok činidla (srážedla) přidává po kapkách pipetou po stěně kádinky, přičemž roztok v kádince se během srážení míchá skleněnou tyčinkou (která se nikdy nevyjímá). Úplnost srážení se ověřuje tak, že se sraženina nechá po promíchání sednout, po stěně se přidá činidlo, a pozoruje se zda ještě vzniká sraženina. Po vysrážení se obvykle sraženina nechává určitou dobu stát (zrání sraženiny). Kádinka v níž se sráží musí být v mezidobí, kdy se s jejím obsahem nenakládá, stále zakryta hodinovým sklem, aby se zabránilo možnému znečištění jejího obsahu.

Po vysrážení je nutné sraženinu oddělit filtrační buď papírovým filtrem nebo porcelánovým (popřípadě skleněným) filtračním kelímkem. Pro filtraci papírovým filtrem se používají kvantitativní bezpopelné filtry vyrobené ze speciálně upraveného papíru zbařeného anorganických látek, takže hmotnost popela získaného spálením čistého filtru je řádově  $10^{-5}$  až  $10^{-4}$  g, při praktické analýze je tedy možné ji zanedbat. Velikost pórů filtru je kromě tištěného údaje znázorněna i barvou na jeho obalu: nejřidší filtry (s póry o průměru 7,0–7,5  $\mu\text{m}$ ) se označují červeně, střední filtry (s póry o průměru 6,0–6,8  $\mu\text{m}$ ) žlutě a nejhustší filtry (s póry o průměru 2,3–2,8  $\mu\text{m}$ ) modře. Papírový filtr se před použitím upraví tak, že se z něho dvojnásobným přeložením a rozevřením vytvoří kužel, který je z jedné strany tvořen trojnásobnou a z druhé jednoduchou vrstvou papíru (obr. 1.1). Aby filtr lépe přiléhal ke stěnám filtrační (žebrované) nálevky, doporučuje se odtrhnout růžek filtru u trojnásobné vrstvy papíru. Takto připravený filtr se vloží do čisté a suché filtrační nálevky a vtláčí do její špičky. Potom se smočí destilovanou vodou a čistými



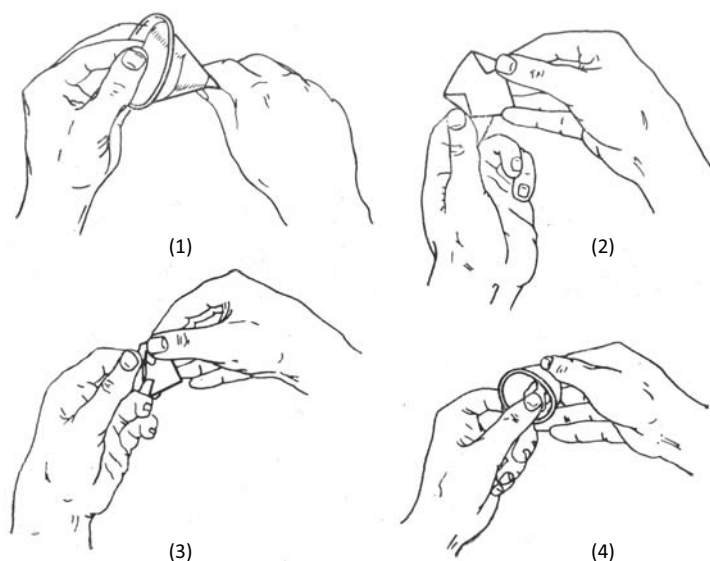
Obr. 1.1 Příprava papírového filtru a jeho vložení do filtrační nálevky.

prsty se přitiskne ke stěnám nálevky, aby dobře přiléhal a nevznikly vzduchové kanálky, které by filtraci zpomalovaly. Velikost filtru má být taková, aby jej sraženina zaplnila maximálně do poloviny. To umožní sraženinu na filtru dobře promýt a filtr bez ztráty sraženiny sbalit. Okraj filtru má být v nálevce asi 0,5 až 1 cm pod okrajem nálevky. Při filtraci filtračními kelímkami se pro analytické účely používají kelímky označené S3 (s póry o průměru 15–40  $\mu\text{m}$ ) respektive S4 (s póry o průměru 5–15  $\mu\text{m}$ ). Při filtraci se filtrační kelímek vkládá do pryžové vložky v odsávací nálevce zasazené do pryžové zátky v hrdle odsávací baňky připojené k vodní vývěvě.

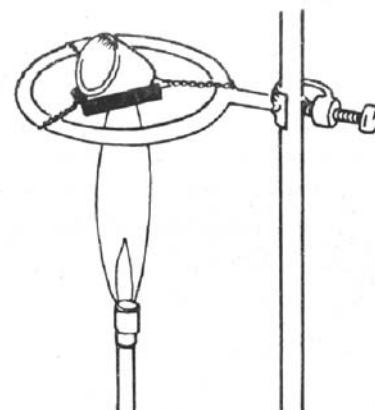
Po předepsané době stání se sraženina převede na filtr. Hodinové sklo, kterým byla kádinka přikryta, se pečlivě opláchne destilovanou vodou ze stříčky do kádinky. Roztok z kádinky se na filtr slévá po tyčince, která byla použita k míchání během srážení, a to na stěnu s trojnásobnou vrstvou filtračního papíru tak, aby hladina na filtru sahala nejvýše 0,5 cm pod jeho okraj (nebo 0,5 cm pod okraj kelímku při použití filtračního kelímku). Při tom je třeba dbát, aby se sraženina nezvířila a nebyla hned od počátku strhávána spolu s roztokem na filtr. Po slítí roztoku se sraženina v kádince promývá dekantací, při níž se do kádinky nalije předepsaný promývací roztok, sraženina se v něm rozmíchá a nechá opět usadit. Potom se čitý roztok slije na filtr a dekantace se zopakuje. Po druhé dekantaci se sraženina v promývacím roztoku rozmíchá a převede na filtr. Tyčinka se pak pečlivě opláchne a nahradí tyčinkou s pryžovou stěrkou, kterou se vytrou poslední zbytky sraženiny, ulpělé na stěnách kádinky, a spláchnou se stříčkou na filtr. Sraženina na filtru se obvykle promývá předepsaným objemem vhodného promývacího roztoku, případně se kontroluje filtrát na přítomnost některých iontů.

Poslední operací vážkové analýzy je sušení sraženiny nebo její spalování a žihání do konstantní hmotnosti. Za konstantní hmotnost se považuje, jestliže se hmotnost sraženiny po opakovaném přesušení (nebo přežihání) nemění v jednotkách miligramu. Sušení sraženiny ve filtračních kelímcích se provádí v elektrické sušárně při udané teplotě. Kelímek se sraženinou se postaví do sušárny na hodinovém sklíčku a suší se do konstantní hmotnosti. Doba sušení je různá, pohybuje se mezi dvěma až třemi hodinami. Pak se kelímek nechá v exsikátoru vychladnout (což trvá asi 45 minut) a zváží. Potom se znovu suší po dobu asi půl hodiny a po vychladnutí v exsikátoru znovu zváží. Postup se opakuje tak dlouho, až se hmotnost kelímku nemění.

Sraženiny oddělené papírovým filtrem se obvykle s filtrem spalují a následně žihají do konstantní hmotnosti v porcelánových žihacích kelímcích, předem vyžiháných do konstantní hmotnosti. Po skončení filtrace se filtr se sraženinou oddělí od stěny nálevky pomocí tenké skleněné tyčinky, vyjme se a filtr se opatrně složí tak, aby sraženina byla ve filtru dokonale uzavřena (obr. 1.2). Smotek se vloží do žihacího kelímku a ten se postaví šikmo do šamotového triangu na varném kruhu tak, aby okraj kelímku spočíval na šamotové trubce (obr. 1.3). Kelímek se opatrně zahřívá malým plamenem kahanu, aby se nejprve odpařila zbývající voda z filtru i sraženiny. Když je filtr se sraženinou zcela vysušen, pomalu se spálí; spalování musí probíhat velmi pomalu za dobrého přístupu vzduchu. V případě, že filtr vzplane, ihned se odstaví plamen a kelímek poklopí porcelánovým víčkem (drženým v kleštích).



Obr. 1.2 Převedení filtru do žíhacího kelímku.



Obr. 1.3 Žíhání kelímku se sraženinou.

Když je filtr celý zuhelnatělý a z kelímku již neunikají hořlavé plyny, pomalu se zvyšuje teplota a spálí se (za občasných pootočení kelímku) případný dehet na stěnách kelímku i zuhelnatělý zbytek papíru. Teprve pak se kelímek postaví svisle a vyžihá do rudého žáru. Žíhání do konstantní hmotnosti se obvykle provádí v elektrické pídce, po dobu asi půl hodiny. Kelímky po žíhání se nechávají vychladnout v exsikátoru, přičemž rozpálený kelímek je třeba nejprve držet v kleštích až poněkud vychladne a teprve poté jej lze položit na porcelánovou desku exsikátoru. Je třeba zabezpečit víko exsikátoru, aby se samovolně neuvolnilo a nespadlo v důsledku rozpínání vzduchu uvnitř exsikátoru vlivem teploty kelímku. Úplné vychladnutí kelímku v exsikátoru trvá asi jednu hodinu. K uchopení a přenášení kelímků slouží kelímkové kleště. Jsou-li kelímky horké, je třeba hroty kleští předem nahřát nad plamenem nebo o stěnu žíhací pícky. Náplň exsikátoru musí být vždy dostatečně účinná. Exsikátory se obvykle plní silikagelem napojeným chloridem kobaltnatým. Jakmile silikagel zrudne, je třeba jej zregenerovat sušením při asi 120 °C až znovu zmodrá.

Z vážkové analýzy jsou do praktika zahrnuta celkem čtyři stanovení. První je vážkové stanovení železa ve formě oxidu železitého (úloha 2.2), sloužící k procvičení klasické techniky, včetně filtrace papírovým filtrem a jeho následného zpopelnění. Nepřímé stanovení vápníku (úloha 2.3) představuje mezistupeň mezi vážkovými a titračními stanoveními, neboť vápník se nejprve separuje jako sraženina šřavelanu vápenatého, ale místo jeho vážení se provede rozpuštění v kyselině a ekvivalentní množství šřavelové kyseliny se stanoví manganometricky. Dalším gravimetrickým stanovením je elektrogravimetrické stanovení mědi (úloha 2.14), při níž se vyloučení stanovené látky dosáhne elektrickým proudem. Čtvrtým gravimetrickým stanovením je stanovení zinku (úloha 2.14), při němž se zinek sráží jako fosforečnan zinečnato-amonný, který se zachytí na filtračním kelímku a následně vysuší.

## 1.2 Odměrná analýza

Odměrná analýza neboli volumetrie (lat. *volumen* = objem; název titrace je odvozen z franc. *titre* = hodnota) je analytická technika, v níž se kvantitativní složení vzorku stanovuje na základě změn objemu roztoku činidla o známé koncentraci, které reaguje stechiometricky s analytem. Odměrná analýza se sice objevila už na počátku 19. století, ale protože na rozdíl od gravimetrie vyžaduje hlubší a přesnější znalost stechiometrie, termodynamiky a chemických rovnováh, došlo k jejímu rozšíření až na přelomu 19. a 20. století. Největšího rozkvětu dosáhla odměrná analýza v první polovině 20. století. Pro široký rozsah analytů, schopnost stanovení několika analytů vedle sebe, jednoduché provedení a možnost provádění sériových analýz, byla odměrná analýza po dlouhou dobu nejpoužívanější analytickou technikou. Dosud zůstává v používání u celé řady stanovení.

Teoretické základy odměrné analýzy jsou předmětem všech základních analytických příruček, následně jsou jen stručně připomenuty některé zásady praktického provedení titrací. Základní technikou při titračních stanoveních je přesné měření objemů, ke kterému slouží odměrné nádoby: odměrné baňky, pipety a byrety (zásady práce s odměrnými nádobami jsou připomenuty v úloze 2.1). Vlastní titrace se obvykle provádí v kulatých titračních baňkách, umožňujících dobré promísání roztoku. Jodometrická stanovení se realizují v Erlenmayerových baňkách

uzavíraných zabroušenou zátkou se spodním koncem vytaženým do špičky, který umožňuje dobré opláchnutí zátky (označovaná proto jako jodová zátka). Odměrný roztok se přidává z byrety opatřené zabroušeným kohoutem; pro hydroxidy je vhodnější použít byretu s kohoutem teflonovým. Pro snazší odečtení menisku bývá byreta opatřena Schellbachovým pruhem, širokým pásem z mléčného skla s modrým pruhem proti stupnici. Při pohledu zepředu je nad roztokem vidět užší a v roztoku širší pásy přecházející v šipku v místě menisku. Titrační baňka se podkládá bílým pozadím (z filtračního papíru), aby změna barvy indikátoru byla lépe pozorovatelná. Při titraci ovládá kohout byrety levá ruka (přes kohout), pravá ruka pak krouživým pohybem promíchává obsah titrační nádoby (leváci obráceně). Pro titrace v mikroměřítku (spotřeba titračního činidla do 2 ml) se obvykle používá mikrobyrety podle Banga (úloha 2.17 a 2.18).

Odměrná stanovení vybraná pro praktikum zahrnují všechny typy volumetrických analýz. Na stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné (úloha 2.5) je demonstrován vhodný výběr acidobazických indikátorů, umožňující tak stanovení dvou látek vedle sebe. Při stanovení kyseliny borité (úloha 2.6) je využito ovlivnění disociační konstanty reakcí analytu s glycerolem. Acidobazické stanovení molární hmotnosti uhličitanu nerozpustného ve vodě (úloha 2.7) je ukázkou retitrace. Stanovení molární hmotnosti aminu (úloha 2.16) je příkladem acidobazické titrace v nevodném prostředí.

Ze srážecích titrací bylo vybráno méně běžné stanovení zinku titrací hexakvanoželeznanem draselným (úloha 2.8). Na stanovení stříbra podle Volharda (úloha 2.9) je ukázáno využití komplexační reakce pro indikaci konce titrace.

Z oxidačně-redukčních titrací je zařazena bromatometrie (úloha 2.11), jodometrie (úloha 2.12 a 2.14) a zajímavé reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu vedle sebe (úloha 2.13). Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganometrickou titrací (úloha 2.15) je příkladem málo časté dvojnásobné zpětné titrace. Stanovení alkoholu destilační metodou (úloha 2.18) ukazuje využití hned dvou oxidačně-redukčních reakcí.

Možnost využití chelatometrie ke stanovení složek farmaceutických preparátů je demonstrována stanovením oxidu zinečnatého v zinkové masti (úloha 2.10). Příkladem chelatometrického stanovení v přítomnosti rušícího iontu je stanovení zinku v přítomnosti mědi (úloha 2.14), jejíž rušivý vliv se odstraní maskováním thiomocovinou.

Poslední skupinu zařazených volumetrických metod (úloha 2.17) představují takzvaná konvenční čísla (kyselosti, zmýdelnění a jodové) používaná v praxi k charakterizaci tuků a olejů.

### 1.3 Obecné pokyny a organizace práce v praktiku

V průběhu praktika je třeba především důsledně zachovávat bezpečnost práce – neohrozit ani sebe, ani ostatní. Základním bezpečnostním pravidlem je vždy vědět *co děláme a proč tak činíme*. Pravidla bezpečnosti práce visí na nástěnce u vchodu do laboratoře, před zahájením praktika potvrdí studenti jejich znalost podpisem.

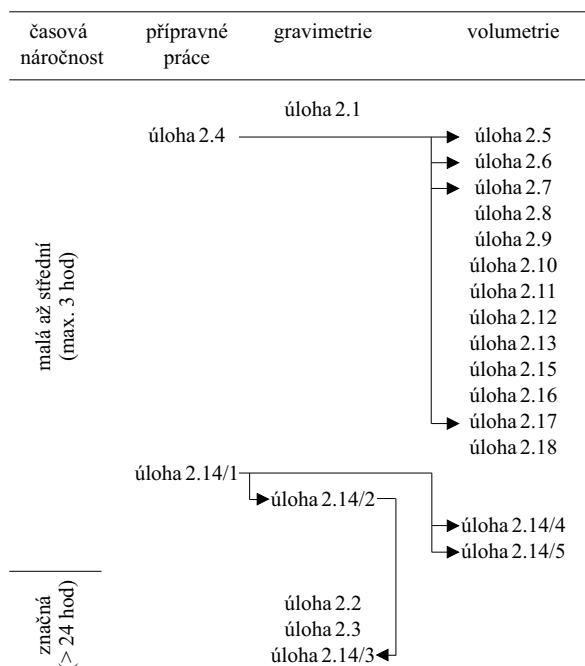
Do laboratoře mají přístup pouze studenti, kteří konají laboratorní cvičení. V žádném případě nesmí do laboratoře přicházet návštěvy kolegů či jiných osob. Pracovní doba praktika je od 9:00 do 15:30; čas od 15:30 do 16:00 je určen pro úklid laboratoře. První příchod a trvalý odchod z laboratoře vyznačují studenti do přehledu u dveří do laboratoře. Každý student zodpovídá za své pracovní místo. Před započítím praktika si zkontroluje pracovní stůl podle seznamu a případné závady (rozbité nebo chybějící části) ihned nahlásí laborantovi. Pracovní místo je studentovi přiděleno na celou dobu trvání praktika, za jeho čistotu a uspořádání proto zodpovídá sám. Oděv a tašky patří do skříňky na chodbě, do laboratoře patří pouze psací potřeby, laboratorní deník a kalkulačka. Za úklid laboratoře na konci pracovního dne jsou odpovědní poslední tři studenti, kteří jsou v laboratoři. Pokyny k úklidu jsou vyvěšeny na pravé digestoři.

Vzorky k jednotlivým stanovením se vyzvedávají u pedagogického dozoru. Vzorky v odměrných baňkách se před vlastním stanovením doplní destilovanou vodou po rysku a řádně promíchají. Potřebné roztoky ke stanovením jsou buď v digestoři nebo na postranním stole (odměrné roztoky) či v reagenčním aparátu (indikátory). Ostatní roztoky je nutno připravit vhodným naředěním koncentrovaných chemikálií nebo z tuhých reagensů (se žiravinami a amoniakem se pracuje zásadně v digestoři). Pokud je v návodu udáno ředění například 1:3, znamená první číslo počet objemových dílů chemikálie, druhé počet objemových dílů destilované vody.

Jednotlivé úlohy provádí každý student sám za sebe. Pořadí úloh je libovolné, záleží na osobní organizaci práce; orientační časová náročnost úloh je uvedena v tab. 1.1. Z této tabulky je patrná i návaznost některých úloh. Při plánování práce je třeba vzít v úvahu i nutnost přípravy žíhacích či filtračních kelímků (vyvážení do konstantní hmotnosti) před zahájením úloh 2.2, 2.14.1 a 2.14.3. U gravimetrických stanovení se provedou alespoň dvě paralelní stanovení (s výjimkou úlohy 2.1, kde se provedou nejméně tři stanovení). Při volumetrických stanovení se první stanovení bere vždy jako orientační (některé přechody jsou obtížné; spotřeba tohoto stanovení se uvádí do



**Tabulka 1.1**  
Orientační časová náročnost a návaznost úloh.



protokolu, ale nezahrnuje do statistiky a výpočtů) a alespoň tři stanovení přesná. Údaje zjištěné v průběhu práce se zaznamenávají ihned do laboratorního deníku.

Výsledky jednotlivých stanovení se odevzdávají zásadně formou protokolu, který se píše na volné listy formátu A4, čitelně a bez přepisování (s jednoduchým škrtním při omylu). Jednotlivé listy se vzájemně sešijí. Protokol začíná normalizovanou hlavičkou (je k dispozici v podobě razítka v laboratoři). Dále má protokol tyto části:

1. Teoretický princip, v němž se stručně uvede princip stanovení, zejména chemické rovnice, a odvození vzorce vedoucího k vyjádření množství stanovované látky.
2. Popis vzorku, který stručně charakterizuje vzhled a složení vzorku vzatého ke stanovení.
3. Naměřené hodnoty a výpočty. Naměřené hodnoty se prezentují nejlépe ve formě tabulky. Uvedou se množství vzorku použité ke stanovení (navážka, pipetáž), koncentrace a faktor odměrného roztoku, spotřeby odměrného roztoku a jim odpovídající vypočítané výsledky jednotlivých stanovení. Uvedené hodnoty je třeba uvádět ve správném tvaru, včetně příslušných jednotek. Při výpočtech je nutné uvažovat platné číslice (tedy počet míst, na které je smysluplné uvádět výsledek stanovení; řídí se zejména navázkou vzorku a použitými odměrnými nádobami). Provede se i základní statistické zhodnocení výsledků (otestování odlehlosti, výsledek se uvede jako medián s intervalem spolehlivosti a relativní směrodatnou odchylkou).
4. Závěr, v němž se uvede ve formě jednoduché, jasně formulované věty výsledek stanovení ve formátu požadovaném v zadání, včetně příslušných jednotek.



## 2 Návody k úlohám

### 2.1 Přezkoušení kalibrace odměrných nádob

Vedle vážení je druhou nejčastější operací v analytické laboratoři měření objemu, které je jednodušší co do provedení a pro roztoky výhodnější. K přesnému měření objemu slouží odměrné nádoby (odměrné baňky, byrety, pipety), které jsou kalibrovány při udané teplotě na vyznačený objem udávající buď objem uvnitř nádoby (kalibrace na dolítí, označeno na nádobě  $I_n$ ) nebo objem, který z nádoby právě vytekl (kalibrace na vylití, označeno na nádobě  $E_x$ ; případně je vyznačen i čas, který je nutno vyčkat od vypuštění kapaliny k odečtení menisku).

Odměrné nádoby jsou sice kalibrovány výrobcem, ale k zajištění skutečné jakosti analytických výsledků je mnohdy třeba ověřit přesnost konkrétní odměrné nádoby. K zjištění skutečného objemu odměrných nádob se používá vážení destilované vody (popřípadě rtuti), která je uvnitř nádoby (kalibrace odměrných baněk) nebo byla z nádoby právě vypuštěna (kalibrace pipet, byret). Přepočítáním na objem pomocí hustoty vody při teplotě měření pak lze získat přesný objem kalibrované nádoby (případně se provede korekce na roztažnost skla, aby byl získán objem při teplotě, na niž byla nádoba kalibrována, obvykle 20 °C). Je nutné přihlídnout i ke vztlaku vzduchu, který podle Archimédova zákona nadlehčuje vážené těleso. Tabulka 2.1 udává povolené odchylky objemu pro nejčastější objemy odměrných nádob.

Odměrná nádoba, která má být přezkoušena, musí být naprosto čistá, odmaštěná a zcela suchá. Případné vyčištění nádoby se provede nejlépe chromsírovou směsí. Nádoba se nejrychleji vysuší vypláchnutím ethanolem. Suchá a vyleštěná nádoba i destilovaná voda se musí nechat dostatečně dlouho temperovat v místnosti, kde bude přezkoušení kalibrace probíhat. Zjištěná hmotnost destilované vody se pomocí tabulky 2.2 převede na objem a z rozdílu skutečného a deklarovaného objemu odměrné nádoby se porovnáním s tabulkou 1.1 určí, zda zkoušená odměrná nádoba vyhovuje předpisům norem.

### Provedení

#### 2.1.1 Přezkoušení kalibrace odměrné baňky

Pomocí teploměru se s přesností na desetinu stupně Celsia změří teplota destilované vody určené ke kalibraci. Při manipulaci s přezkušovanou odměrnou baňkou se tato drží pomocí kousku filtračního papíru, aby se její hmotnost nezvětšovala ulpíváním potu rukou. Nejprve se na analytických vahách zjistí přesná hmotnost prázdné suché baňky. Poté se baňka naplní pomocí nálevky s dlouhým stonkem vodou těsně pod rysku. Úzkostranně se dbá na to, aby v hrdle baňky nebyly kapičky vody; případně se odsají pomocí proužku filtračního papíru. Přesný meniskus se nastaví pomocí Pasteurovy pipetky (pozor na paralaktickou chybu). Na analytických vahách se zjistí přesná hmotnost baňky naplněné vodou.

**Tabulka 2.1**

Povolené odchylky objemu pro nejběžnější odměrné nádoby

(podle Küster F. W., Thiel A.: *Chemicko-analytické výpočetní tabulky*. Praha, Academia 1987)

objem nádoby ml	povolená odchylka ± ml		
	odměrná baňka	byreta	pipeta nedělená
10	0,008	0,03	0,015
25	0,015	0,05	0,025
50	0,02	0,08	0,035
100	0,05	0,12	0,050

**Tabulka 2.2**

Teplotní závislost hustoty vody a odpovídající objem, který zaujme při teplotě 20 °C voda o hmotnosti 1,000 000 gramu vážená při dané teplotě (korigováno na vztlak vzduchu při normálním tlaku a teplotní roztažnost skla  $\beta = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).

$t$ °C	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V$ ml	$t$ °C	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V$ ml	$t$ °C	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V$ ml
18,0	0,998 598	1,002 637	21,0	0,997 995	1,003 201	24,0	0,997 299	1,003 860
18,1	0,998 579	1,002 655	21,1	0,997 973	1,003 222	24,1	0,997 275	1,003 883
18,2	0,998 560	1,002 672	21,2	0,997 951	1,003 242	24,2	0,997 250	1,003 907
18,3	0,998 542	1,002 689	21,3	0,997 929	1,003 263	24,3	0,997 225	1,003 930
18,4	0,998 523	1,002 707	21,4	0,997 907	1,003 284	24,4	0,997 200	1,003 954
18,5	0,998 504	1,002 725	21,5	0,997 885	1,003 305	24,5	0,997 175	1,003 978
18,6	0,998 485	1,002 742	21,6	0,997 863	1,003 326	24,6	0,997 150	1,004 002
18,7	0,998 466	1,002 760	21,7	0,997 841	1,003 347	24,7	0,997 124	1,004 026
18,8	0,998 446	1,002 778	21,8	0,997 818	1,003 368	24,8	0,997 099	1,004 050
18,9	0,998 427	1,002 796	21,9	0,997 796	1,003 389	24,9	0,997 074	1,004 075
19,0	0,998 407	1,002 815	22,0	0,997 773	1,003 411	25,0	0,997 048	1,004 099
19,1	0,998 388	1,002 833	22,1	0,997 750	1,003 432	25,1	0,997 022	1,004 124
19,2	0,998 368	1,002 851	22,2	0,997 728	1,003 454	25,2	0,996 997	1,004 148
19,3	0,998 348	1,002 870	22,3	0,997 705	1,003 475	25,3	0,996 971	1,004 173
19,4	0,998 328	1,002 888	22,4	0,997 682	1,003 497	25,4	0,996 945	1,004 198
19,5	0,998 308	1,002 907	22,5	0,997 658	1,003 519	25,5	0,996 919	1,004 222
19,6	0,998 288	1,002 926	22,6	0,997 635	1,003 541	25,6	0,996 893	1,004 247
19,7	0,998 268	1,002 945	22,7	0,997 612	1,003 563	25,7	0,996 866	1,004 272
19,8	0,998 247	1,002 964	22,8	0,997 588	1,003 585	25,8	0,996 840	1,004 298
19,9	0,998 227	1,002 983	22,9	0,997 565	1,003 608	25,9	0,996 814	1,004 323
20,0	0,998 206	1,003 003	23,0	0,997 541	1,003 630	26,0	0,996 787	1,004 348
20,1	0,998 186	1,003 022	23,1	0,997 517	1,003 653	26,1	0,996 760	1,004 374
20,2	0,998 165	1,003 042	23,2	0,997 494	1,003 675	26,2	0,996 734	1,004 399
20,3	0,998 144	1,003 061	23,3	0,997 470	1,003 698	26,3	0,996 707	1,004 425
20,4	0,998 123	1,003 081	23,4	0,997 446	1,003 721	26,4	0,996 680	1,004 451
20,5	0,998 102	1,003 101	23,5	0,997 422	1,003 744	26,5	0,996 653	1,004 476
20,6	0,998 081	1,003 121	23,6	0,997 397	1,003 767	26,6	0,996 626	1,004 502
20,7	0,998 059	1,003 141	23,7	0,997 373	1,003 790	26,7	0,996 599	1,004 528
20,8	0,998 038	1,003 161	23,8	0,997 349	1,003 813	26,8	0,996 571	1,004 554
20,9	0,998 016	1,003 181	23,9	0,997 324	1,003 836	26,9	0,996 544	1,004 581

### 2.1.2 Přezkoušení kalibrace nedělené pipety

Pomocí teploměru se s přesností na desetinu stupně Celsia změní teplota destilované vody určené ke kalibraci. Nejprve se na analytických vahách zjistí přesná hmotnost prázdné, suché kádinky, do níž se posléze vypustí voda z pipety. Při manipulaci se kádinka drží pomocí kousku filtračního papíru, aby se její hmotnost nezvyšovala ulpíváním potu rukou. Pipeta se naplní destilovanou vodou po rysku; případné kapičky vody na vnějším plášti pipety se osuší filtračním papírem. Poté se voda z pipety vypustí do kádinky (proti stěně v úhlu 45 °). Po vypuštění veškeré vody se vyčká 15 s a ústí pipety se lehce oťře o stěnu kádinky. Na analytických vahách se zjistí přesná hmotnost vody, která z pipety vytekla.

### 2.1.3 Přezkoušení kalibrace byrety

Při přezkušování kalibrace byrety je nutno zjistit nejen zda vyhovuje celý objem byrety, ale i objemy jejich jednotlivých úseků. To se prakticky provede zkonstruováním grafu závislosti odchylky objemu byrety na objemu vody z byrety právě vypuštěné. Za tímto účelem se byreta rozdělí na sedm až deset úseků a postupně se přezkouší každý úsek byrety. Pozornost se věnuje zejména druhé třetině byrety, neboť z praktických důvodů by se objem byrety použité k titraci měl volit tak, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 4/5 objemu byrety (pak je totiž případná chyba způsobená nepřesným odečtením – paralaktickou chybou – nejmenší).

Pomocí teploměru se s přesností na desetinu stupně Celsia změní teplota destilované vody určené ke kalibraci. Zkoušená byreta se upevní do přesně svislé polohy do stojanu a naplní vodou, přičemž se pečlivě dbá, aby v celém objemu byrety nebyly žádné vzduchové bublinky (ani v prostoru pod kohoutem byrety). Nastaví se meniskus na nulovou značku a špička byrety se z vnějšku osuší filtračním papírem. Úzkostlivě se rovněž dbá na to, aby nad nulovou značkou byrety nebyly kapičky vody; případně se odsají pomocí proužku filtračního papíru. Voda v byretě se nechá stát pět minut, poté se zkontroluje meniskus a případně se upraví.

Dále se postupuje obdobně jako u kalibrace pipety. Byreta se vypouští pomalou rychlostí (méně než 5 ml min<sup>-1</sup>) po zvolených úsecích do předem zvážené odměrné baňky o objemu odpovídajícímu objemu celé byrety, a vážením se zjistí skutečný objem zvoleného úseku. Baňka se váží včetně zátky, kterou se při vážení uzavírá, aby se zabránilo

ztrátám vody odpařováním. S baňkou se manipuluje pomocí filtračního papíru, aby se její hmotnost nezvětšovala ulpíváním potu rukou. Při odečítání z byrety se musí dodržet buď čas vyznačený na byretě k odečtu nebo se vyčká s odečtením 30 s, aby film kapaliny na stěnách byrety klesl. Podobně se postupuje pro další úseky byrety.

### Výsledek

Zjistí se odchylky skutečného a deklarovaného objemu zkoušených odměrných nádob a zhodnotí se, zda vyhovují předpisům norem. Pro zkoušenou byretu se sestrojí graf závislosti odchylky objemu pro jednotlivé úseky na objemu byrety (do grafu se vyznačí i povolená odchylka objemu příslušné byrety).

## 2.2 Stanovení železa ve formě oxidu železitého

Při vážkovém stanovení železa se železité ionty nejčastěji srážejí amoniakem jako hydroxid železitý. Protože tato sloučenina nemá definované složení, převádí se žiháním na oxid železitý konstantního složení. Hydroxid železitý je typická amorfní sloučenina, která snadno tvoří koloidní roztok. Aby se jeho tvorbě zabránilo, provádí se srážení za horka v přítomnosti elektrolytu, jímž je chlorid amonný. Při promývání sraženiny je ale nezbytné chloridové ionty pečlivě vymýt, jinak by se při žihání tvořil těkavý chlorid železitý a došlo by ke ztrátám. Žihání se provádí při teplotě asi 1000 °C, kdy vzniklý oxid železitý již není hygroskopický a ještě neprobíhá redukce na oxid železnato-železitý



Je-li v analyzovaném vzorku železo přítomno ve formě železnatých iontů, neprobíhá srážení železa amoniakem kvantitativně. Proto se před srážením provede oxidace případných železnatých iontů zahřátím vzorku s kyselinou dusičnou.

### Reagencie

- zředěný amoniak (1:3)
- koncentrovaná kyselina dusičná
- 30% roztok chloridu amonného

### Provedení

Do vhodně veliké kádinky se odpipetuje 10,00 ml vzorku a zředí se vodou na 100 až 150 ml. Přidají se asi 2 ml roztoku chloridu amonného a roztok se zahřeje téměř k varu; následně se přidá asi 1 ml kyseliny dusičné. Poté se ještě teplý roztok sráží amoniakem, který se přidává z pipety po kapkách za stálého míchání tak dlouho, až je amoniaku mírný nadbytek (po vyfouknutí je nad roztokem v kádince zřetelně cítit). Sraženina hydroxidu železitého se nechá sednout a čirá kapalina nad sraženinou se zfiltruje kvantitativním filtrem Filtrak 389. Sraženina v kádince se promyje dekantací horkou vodou a poté se kvantitativně převede na filtr. Sraženina na filtru se dále promývá horkou vodou, dokud odtékající filtrát dává reakci na chloridové ionty (s roztokem dusičnanu stříbrného). Promytá sraženina na filtru se ponechá alespoň jednu hodinu stát, aby odtekla přebytečná kapalina. Poté se filtr sbalí a vloží do porcelánového žihacího kelímku (předem vyžihaného za níže udaných podmínek do konstantní hmotnosti). Filtr se opatrně vysuší a spálí na plynovém kahanu v digestoři, a následně vyžihá do konstantní hmotnosti v elektrické píce při teplotě 1000 °C po dobu asi půl hodiny.

### Výsledek

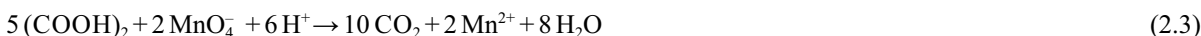
Vyvážené množství oxidu železitého se pomocí gravimetrického faktoru přepočítá na procentuální obsah železa v původním vzorku.

### 2.3 Nepřímé stanovení vápníku

Vápník se gravimetricky stanovuje nejčastěji ve formě uhličitanu vápenatého, případně oxidu vápenatého. Zdlouhavé žihání a sušení sraženiny lze však po jejím oddělení nahradit rozpuštěním a následným volumetrickým stanovením. V tomto případě se vápník z roztoku vysráží jako šťavelan vápenatý



Vzniklá sraženina se po odfiltrování rozpustí ve zředěné kyselině sírové a uvolněné ekvivalentní množství kyseliny šťavelové se titruje odměrným roztokem manganistanu draselného



#### Reagencie

- 0,02 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok manganistanu draselného
- 3 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny sírové
- 5% roztok šťavelanu amonného
- 2,5% roztok amoniaku
- roztok fenolftaleinu

#### Provedení

Do 250 ml kádinky se odpipetuje 10,00 ml vzorku a zředí se vodou na 30 ml. Pak se přidá amoniak do zřetelně alkalické reakce (na jednu kapku fenolftaleinu přidanou do směsi). Kádinka se přikryje hodinovým sklíčkem a obsah se zahřeje k varu. Za varu se přikapává horký roztok šťavelanu amonného, až se již netvoří další sraženina. Sraženina se nechá v přikryté kádince stát minimálně dvacet čtyři hodin a pak se zfiltruje filtračním kelímkem. Sraženina na filtru se promyje amoniakem, aby se odstranil šťavelan adsorbovaný na sraženinu, který by jinak zvyšoval spotřebu odměrného roztoku manganistanu draselného.

Filtrační kelímek se sraženinou se vloží zpět do kádinky, ve které se provádělo srážení, a šťavelan vápenatý se v kelímku rozpustí v 15 ml kyseliny sírové (uvolnění sraženiny se napomůže skleněnou tyčinkou). Pak se směs zředí horkou destilovanou vodou na objem asi 150 ml a směs v kádince se ohřívá na vařiči do rozpuštění sraženiny za stálého míchání skleněnou tyčinkou.

Uvolněná šťavelová kyselina se titruje za stálého míchání skleněnou tyčinkou za horka odměrným roztokem manganistanu draselného z 25 ml byrety.

*Poznámka.* Použitý filtrační kelímek se po analýze vyčistí prosátím destilovanou vodou.

#### Výsledek

Ze získaných spotřeb titračního činidla se vypočítá obsah vápníku ve vzorku v miligramech na mililitr.

### 2.4 Příprava a standardizace odměrných roztoků pro acidimetrii a alkalimetrii

Z praktických důvodů se jako odměrný roztok pro acidimetrická stanovení používá nejčastěji kyselina chlorovodíková. Koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou lze snadno získat o vysoké čistotě, vznikající chloridy jsou dobře rozpustné ve vodě a kyselina je i ve zředěném roztoku stálá. Odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové se připravuje ředěním koncentrované kyseliny chlorovodíkové destilovanou vodou. Protože nelze připravit roztok o přesné koncentraci, je třeba stanovit titer tohoto odměrného roztoku. Jako základní látka se obvykle používá dekahydrát tetraboritanu sodného, který ve vodném roztoku podléhá hydrolyze podle rovnice



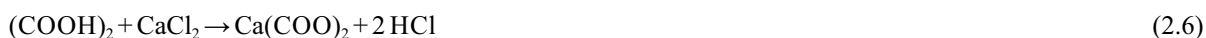
Uvolněné hydroxidové ionty jsou při titraci neutralizovány kyselinou chlorovodíkovou.

Při přípravě odměrných roztoků pro alkalimetrická stanovení se nejčastěji používá hydroxid sodný. Jelikož i nejjednodušší substance obsahují malá množství síranů, chloridů, uhličitanů a vody, nelze připravit roztok o přesné

koncentraci pouze navážením substance. Navíc je obvykle požadováno, aby odměrný roztok hydroxidu sodného neobsahoval uhličitán sodný (mohlo by docházet k chybě změnou stechiometrie reakce). Proto se vychází z koncentrovaného 44% roztoku hydroxidu sodného, ve kterém je uhličitán sodný takřka nerozpustný. Připraví se tedy koncentrovaný roztok hydroxidu sodného, z něhož se po odfiltrování vyloučeného uhličitánu sodného, naředěním destilovanou vodou prostou oxidu uhličitého připraví odměrný roztok hydroxidu sodného o požadované koncentraci. Ke stanovení titru tohoto odměrného roztoku se jako základní látka nejčastěji používá dihydrát šťavelové kyseliny, který reaguje s hydroxidem sodným podle rovnice



Přestože šťavelová kyselina ve vodných roztocích disocijuje ve dvou stupních, nelze pro malou hodnotu poměru disociačních konstant ( $\text{p}K_{\text{a}1}/\text{p}K_{\text{a}2} = 1,252/4,266$ ) titrovat tuto kyselinu odděleně ve dvou stupních. Obvykle se jako indikátor volí methylová oranž. Před bodem ekvivalence se pro zřetelný přechod indikátoru k roztoku v titrační baňce přidává 20% roztok chloridu vápenatého, který ze šťavelové kyseliny uvolní úplně disociovanou kyselinu chlorovodíkovou podle rovnice



## Reagencie

- 2.4.1
  - 35% kyselina chlorovodíková
  - dekahydrát tetraboritanu sodného
  - roztok methylové červeně
- 2.4.2
  - 44% roztok hydroxidu sodného
  - dihydrát šťavelové kyseliny
  - 20% roztok chloridu vápenatého
  - roztok methylové oranže

## Provedení

### 2.4.1 Příprava a standardizace odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové

Z údajů o koncentraci a hustotě na zásobní lahvi s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou se vypočítá množství potřebné k přípravě 1 litru odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočítané množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové se v digestoři odměří odměrným válcem, spláchně se do odměrné baňky o objemu 1 litr a doplní vodou po rysku. Po dokonalém promíchání se připravený odměrný roztok přelije do zásobní lahve.

Ke stanovení titru se přesně odváží tolik tetraboritanu sodného, aby spotřeba připraveného odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové byla okolo 20 ml. Odvážený tetraboritan sodný se spláchně do titrační baňky a zředí se vodou na celkový objem asi 50 ml. Po rozpuštění tetraboritanu sodného (případně za tepla) se přidá několik kapek methylové červeně a titruje se připraveným odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové 25 ml byretou do prvního červeného zabarvení.

### 2.4.2 Příprava a standardizace odměrného roztoku hydroxidu sodného

Z údajů o hustotě na zásobní lahvi se vypočítá množství 44% roztoku hydroxidu sodného potřebné k přípravě 1 litru odměrného roztoku tohoto hydroxidu o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočítané množství 44% roztoku hydroxidu sodného se v digestoři odměří odměrným válcem, spláchně se do odměrné baňky o objemu 1 litr a doplní vodou po rysku. Po dokonalém promíchání se připravený odměrný roztok přelije do zásobní lahve.

Ke stanovení titru se přesně odváží tolik dihydrátu šťavelové kyseliny, aby spotřeba připraveného odměrného roztoku byla okolo 20 ml. Odvážené množství se spláchně do titrační baňky a zředí se vodou na celkový objem asi 50 ml. Po rozpuštění kyseliny (rozpuštění probíhá velmi pomalu, roztok je možno zahřát) se přidá několik kapek methylové oranže a titruje se připraveným odměrným roztokem hydroxidu sodného z 25 ml byrety. Před bodem ekvivalence se přidá 10 ml 20% roztoku chloridu vápenatého a dotitruje se do žlutého zabarvení indikátoru.

## Výsledek

Z této úlohy se neodevzdává protokol, připravené odměrné roztoky slouží k provedení úloh 2.5–2.7 a 2.17.2. Správnost zjištěných faktorů připravených odměrných roztoků lze přezkoušet titrací 10,00 ml připraveného odměrného roztoku kyseliny připraveným odměrným roztokem hydroxidu za indikace fenolftaleinem.

### 2.5 Stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné

Kyselina sírová je silná kyselina, kterou lze titrovat pouze přímo do druhého disociačního stupně ( $pK_{a2} = 1,99$ ). Při její titraci silnou zásadou dochází k tvorbě její neutrálně reagující soli, a proto lze při titraci použít kterýkoliv acidobazický indikátor, není-li roztok stanovované kyseliny zředěnější než  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Kyselina fosforečná je trojsytná kyselina, jejímž disociačním stupňům přísluší konstanty  $pK_{a1} = 2,15$ ,  $pK_{a2} = 7,20$  a  $pK_{a3} = 12,35$ . Protože hodnota  $K_{a3}$  je příliš malá, může se ve vodném prostředí tato kyselina titrovat pouze jako dvojsytná. Hodnota titračního exponentu v prvním stupni je  $pT_1 = 4,4$ ; a v tom případě je v ekvivalenci v titrovaném roztoku přítomen disociovaný dihydrogenfosforečnan sodný. To znamená, že kyselinu fosforečnou lze titrovat též jako jednosytnou s použitím methylové oranže jako indikátoru ( $pK_i = 3,7$ ). Titruje-li se kyselina fosforečná jako dvojsytná, je hodnota  $pT_2 = 9,3$ ; v tomto případě je v ekvivalenci v titrovaném roztoku přítomen disociovaný hydrogenfosforečnan sodný a jako indikátor lze použít fenolftalein ( $pK_i = 9,4$ ). K potlačení hydrolyzy přítomného hydrogenfosforečnanu sodného se přidává pevný chlorid sodný, pak je přechod indikátoru výraznější a případná chyba stanovení nižší.

Výše uvedených skutečností lze využít při stanovení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné. Při titraci vzorku za použití methylové oranže jako indikátoru je kyselina sírová ztitrována do obou disociačních stupňů, zatímco kyselina fosforečná jen do prvního disociačního stupně



Při titraci vzorku za použití fenolftaleinu jako indikátoru jsou obě kyseliny ztitrovány do druhého disociačního stupně; z kyseliny fosforečné tedy vznikne hydrogenfosforečnan sodný



Z rozdílů spotřeb prvního a druhého stanovení lze tedy vypočítat obsah kyseliny fosforečné a ze znalosti celkové spotřeby v prvním stanovení i obsah kyseliny sírové.

### Reagencie

- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  odměrný roztok hydroxidu sodného
- roztok methylové oranže
- roztok fenolftaleinu
- pevný chlorid sodný

### Provedení

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, zředí se vodou asi na 50 ml a přidají se dvě až tři kapky roztoku methylové oranže. Titruje se z 25 ml byrety odměrným roztokem hydroxidu sodného do žlutého zabarvení roztoku.

Druhé stanovení se provede obdobným způsobem s použitím fenolftaleinu jako indikátoru, do titrační baňky se navíc přidá pevný chlorid sodný v takovém množství, aby se vytvořil jeho nasycený roztok. Titruje se do sytě červeného zabarvení roztoku.

### Výsledek

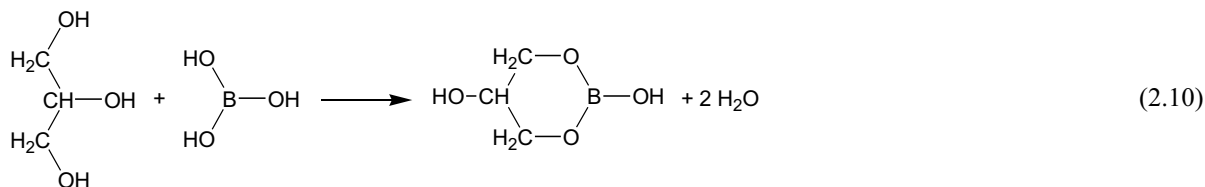
Ze získaných spotřeb titračního činidla se vypočítá procentuální obsah kyseliny sírové a kyseliny fosforečné ve vzorku.



## 2.6 Stanovení kyseliny borité

Kyselina boritá je velmi slabá kyselina, která se ve vodných roztocích chová jako jednosytná kyselina ( $pK_a = 9,24$ ), takže její přímé titrační stanovení není možné. Proto se využívá její schopnosti vytvářet s vicesytnými alkoholy nebo cukry silnější komplexní kyseliny, které je možné titrovat na fenolftalein jako indikátor.

Reakci vzniku komplexu z kyseliny borité a glycerolu lze zapsat



### Reagencie

- 0,5 mol dm<sup>-3</sup>odměrný roztok hydroxidu sodného
- glycerol
- roztok fenolftaleinu

### Provedení

Odváží se asi 0,5 g vzorku přesně, převede se s použitím minimálního množství vody do titrační baňky, přidá se 30 ml glycerolu a deset kapek fenolftaleinu. Titruje se z 25 ml byrety odměrným roztokem hydroxidu sodného do trvalého zabarvení indikátoru. Spotřeba odměrného roztoku se případně koriguje na slepou zkoušku.

### Výsledek

Ze získaných spotřeb odměrného roztoku se vypočítá procentuální zastoupení kyseliny borité ve vzorku.

## 2.7 Stanovení molární hmotnosti uhličitanu nerozpustného ve vodě

Uhličitan nerozpustné ve vodě (uhličitan kovů alkalických zemin typu M<sup>II</sup>CO<sub>3</sub>) lze stanovit tak, že se vzorek rozpustí ve známém množství odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové a její nezreagované množství se stanoví retitrací odměrným roztokem hydroxidu sodného na metylovou oranž jako indikátor. Odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové se přidává vždy asi o jednu čtvrtinu více, než je potřeba k rozpuštění uhličitanu. Za předpokladu, že se jedná o stoprocentní uhličitan, lze ze získaných výsledků stanovit jeho molární hmotnost.

### Reagencie

- 0,5 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové
- 0,5 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok hydroxidu sodného
- roztok metylové oranže

### Provedení

Odváží se asi 0,5 g vzorku uhličitanu přesně, převede se do titrační baňky, a z byrety se přidá přesně 25,00 ml odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Směs v titrační baňce se krátce povaří, aby se všechen pevný vzorek rozpustil a z roztoku se odstranil vzniklý oxid uhličitý.

Roztok v titrační baňce se zředí vodou na celkový objem 50 ml, přidají se dvě až tři kapky roztoku metylové oranže a nezreagované množství kyseliny chlorovodíkové se retitruje odměrným roztokem hydroxidu sodného z 25 ml byrety do žlutého zabarvení indikátoru.

### Výsledek

Ze získaných výsledků se vypočítá molární hmotnost stanovovaného uhličitanu.

## 2.8 Stanovení zinku titrací hexakynoželeznanem draselným

Jednou z méně běžných srážecích titrací je stanovení zinku titrací odměrným roztokem hexakynoželeznanu draselného (ferrokyanidu). Cílem první části této úlohy je zjištění správné stechiometrie reakce zinečnatých iontů s titračním činidlem. Pro tuto reakci je možné navrhnout nejméně čtyři různé stechiometrie



Protože jak hexakynoželeznan draselný tak roztok zinečnatých iontů jsou primárními analytickými standardy, lze stechiometrii reakce jednoduše zjistit titrací známého množství odměrného roztoku hexakynoželeznanu odměrným roztokem zinečnatých iontů. Jako indikátor se při této titraci používá difenylamin. K titrovanému roztoku se přidává malé množství hexakynoželeznanu draselného (který zinečnaté ionty nesráží). V přítomnosti redoxní dvojice  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  je difenylamin bezbarvý. Když po dosažení bodu ekvivalence vymizí většina hexakynoželeznanu, potenciál této redoxní dvojice se značně změní, což se projeví modrofialovým zabarvením indikátoru.

V druhé části úlohy bude nalezená stechiometrie reakce využita pro stanovení zinečnatých iontů v léčivém přípravku. Použije se při tom techniky obrácené titrace (retitrace). K rozpuštěné tabletě léčivého přípravku se přidá známý nadbytek odměrného roztoku hexakynoželeznanu draselného a jeho nezreagované množství se zjistí titrací odměrným roztokem zinečnatých iontů, opět za indikace difenylaminem.

### Reagencie

- 0,025 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok hexakynoželeznanu draselného  
Odměrný roztok se připravuje přesným odvážením 10,5598 g trihydrátu hexakynoželeznanu draselného, po převedení navážky do odměrné baňky o objemu 1 litr se přidá 0,2 g uhlíčitanu sodného a baňka se doplní po rysku. Roztok se uchovává v tmavé lahvi. Trihydrát hexakynoželeznanu draselného se připravuje překrystalováním preparátu čistoty p.a. a uchováním v prostředí 70 % relativní vlhkosti v exsikátoru nad nasyceným roztokem chloridu draselného a sacharózy.
- 1% roztok hexakynoželeznanu draselného  
Uchovává se v tmavé lahvi, spotřebuje se nejdéle do 5 dnů.
- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok síranu zinečnatého  
Odměrný roztok se připravuje přesným odvážením 3,2696 g zinku p.a. a jeho rozpuštěním v nadbytku zředěné kyseliny sírové (1:1) přímo v odměrné baňce o objemu 1 litr, roztok se po rozpuštění doplní na 1 litr vodou.
- 1% roztok difenylaminu  
Roztok se připravuje rozpuštěním 1 g difenylaminu ve 100 ml koncentrované kyseliny sírové.
- 3 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny sírové

### Provedení

#### 2.8.1 Stanovení stechiometrie reakce

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml odměrného roztoku hexakynoželeznanu draselného, přidá se asi 10 ml roztoku kyseliny sírové. Dále se přikápnou asi tři kapky roztoku hexakynoželeznanu draselného a asi tři kapky indikátoru. Poté se směs v titrační baňce titruje odměrným roztokem zinečnatých iontů z 10 ml byrety, až se barva indikátoru změní z bílozelené na modrofialovou.

#### 2.8.2 Stanovení zinečnatých iontů v léčivém přípravku

V třecí misce se opatrně rozetře jedna tableta zkoumaného přípravku a kvantitativně se převede do titrační baňky (důkladně se vodou spláchne jak tlouček tak stěny misky). Do titrační baňky se přidá asi 10 ml roztoku kyseliny sírové a pomalu připipetuje 20,00 ml odměrného roztoku hexakynoželeznanu draselného. Po dokladném promíchání obsahu titrační baňky se přikápnou asi tři kapky roztoku hexakynoželeznanu draselného a asi tři kapky indikátoru. Poté se směs v titrační baňce titruje odměrným roztokem zinečnatých iontů z 10 ml byrety, až se barva indikátoru změní z bílozelené na modrofialovou.

## Výsledek

Ze získaných výsledků se zjistí stechiometrie reakce hexakynoželeznatanu se zinečnatými ionty a následně vypočítá obsah zinku v analyzované tabletě léčivého přípravku (v miligramech zinku v tabletě).

## 2.9 Stanovení stříbra podle Volharda

V roce 1874 navrhl německý chemik Jacob Volhard (1834–1910) stanovení stříbra, založené na reakci stříbrných iontů s thiokyanatanovými (rhodanidovými) ionty podle reakce



Jako indikátoru se používá síranu železito-amonného, který reaguje s nadbytkem činidla za vzniku červeného zabarvení komplexního iontu  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ . Při titraci se přednostně sráží bílá sraženina thiokyanatanu stříbrného, takže teprve prvním nadbytkem titračního činidla vznikne červené zabarvení iontu  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ ; přechod je pomalý a je nutné titrovat pomalu za důkladného míchání.

Pokud se tímto způsobem stanovuje obsah stříbra v kovu nebo ve slitinách, rozpouští se navážka za horka v koncentrované kyselině dusičné. Rozpuštěný vzorek je třeba odpařit do sucha, aby v roztoku nebyly přítomny oxidy dusíku, které rozkládají thiokyanatanové ionty a tedy ruší stanovení. Z kovů ruší jen velká množství mědi, kobaltu nebo niklu.

## Reagencie

- 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  odměrný roztok thiokyanatanu amonného  
Vzhledem k silné hygroskopičnosti soli se k přípravě odměrného roztoku odvažuje asi 9 g thiokyanatanu amonného do 1 litru. Faktor se stanoví na odměrný roztok dusičnanu stříbrného.
- 4 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztok kyseliny dusičné
- roztok síranu železito-amonného  
Nasyčený roztok síranu železito-amonného v 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztoku kyseliny dusičné.

## Provedení

Do titrační baňky se odpipetuje 5,00 ml vzorku, okyselí se 5 ml kyseliny dusičné, přidají se 2 ml roztoku indikátoru a zředí se vodou na celkový objem asi 50 ml. Titruje se zvolna za důkladného míchání z 25 ml byrety odměrným roztokem thiokyanatanu amonného tak dlouho, až vznikající červenohnědé zabarvení v mlékovitě zakaleném roztoku mizí jen pomalu. Od tohoto okamžiku se titruje jen po kapkách, až se roztok právě pozorovatelně zabarví oranžovo-červeně a zabarvení nemizí ani po důkladném protřepání.

## Výsledek

Ze získaných výsledků se vypočítá procentuální obsah stříbra ve vzorku.

## 2.10 Stanovení zinku v zinkové masti

Komplexometrické (chelatometrické) titrace byly do analytické chemie zavedeny kolem roku 1949 Geroldem Schwarzenbachem (1904–1978). Hlavním zástupcem titračních činidel se stala disodná sůl ethylendiamin-tetraoctové kyseliny, označovaná jako nejvýznamnější látka analytické chemie ve 20. století. Komplexometrické titrace se vyznačují celou řadou výhod, například lze titrovat velmi zředěné roztoky, stanovit rychle a jednoduše řadu kovů, jejichž stanovení jinými metodami by bylo komplikované.

Zinek tvoří s EDTA velmi stabilní komplex ( $\log \beta = 16,5$ ), a to i ve slabě kyselém prostředí, takže jej lze přímo titrovat již při  $\text{pH} > 4$ . Jako indikátor se používá vedle Eriochrom černi T také xylenolová oranž.

Zinková mast je dermatologický přípravek, užívaný zejména k podpůrné léčbě při hojení ran. Obsah hlavní léčivé složky, jíž je oxid zinečnatý, který má adstringentní účinek, lze provést po převedení zinku do roztoku (rozkladem s kyselinou chlorovodíkovou) přímou chelatometrickou titrací.

## Reagencie

- 6 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny chlorovodíkové
- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok EDTA
- pevný hexamethyltetraamin
- xylenolová oranž  
Směs s NaNO<sub>3</sub> v poměru 1:100.

## Provedení

Do 200 ml Erlenmayerovy baňky se odváží asi 0,2 g masti přesně (místo lodičky se k navázení masti použije čtvereček celofánu o rozměrech asi 3×3 cm, který se po navázení vhodí do baňky). Přidá se 5 ml kyseliny chlorovodíkové, dvě skleněné perly jako varné kamínky, do hrdla baňky se vloží malá nálevka a směs se krátce povaří, až se vrstva masti vyjasní. Po vyjmutí a opláchnutí nálevky z hrdla baňky se přidá 30 ml vody, dále xylenolová oranž a tolik pevného hexamethyltetraaminu až se roztok zabarví fialovorůžově. Po přidání dalších 2 g hexamethyltetraaminu se roztok titruje odměrným roztokem EDTA z 10 ml byrety do změny fialovo-růžového zabarvení na žluté.

## Výsledek

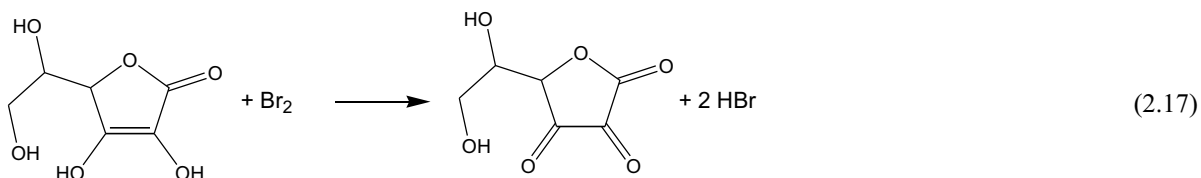
Ze získaných spotřeb odměrného roztoku se vypočítá procentuální zastoupení oxidu zinečnatého ve vzorku.

### 2.11 Bromátometrické stanovení askorbové kyseliny

Bromátometrická stanovení mají důležité místo zejména v organické analýze. V kyselém prostředí uvolňuje bromičnan reakcí s bromidem elementární brom



Uvolněný brom může reagovat s celou řadou organických látek. Askorbová kyselina (vitamin C) podléhá reakci



K titrovanému roztoku se jako indikátor přidává methylová oranž nebo červeň, které nadbytečný elementární brom rozrušuje a roztok se odbarví. Tento typ indikace je ireversibilní, proto je třeba titrovat za intenzivního míchání.

Tímto způsobem lze stanovit askorbovou kyselinu v léčivých přípravcích, například v tabletách Celaskonu (lékopisnou metodou je však mnohem přesnější jodometrické stanovení).

## Reagencie

- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok bromičnanu draselného  
Vzhledem k tomu, že bromičnan draselný je základní látkou, připravuje se jeho odměrný roztok přímo navážením překrystalovaného bromičnanu draselného vysušeného při 150 až 180 °C.
- 4 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny chlorovodíkové
- pevný bromid draselný
- roztok methylové oranže

## Provedení

Rozetřená tableta léčivého přípravku, přesně odvážená, se v titrační baňce rozpustí v přibližně 50 ml vody (případný zákal je způsoben pomocnými látkami z tablety). Přidá se asi 0,5 g pevného bromidu draselného. Po jeho

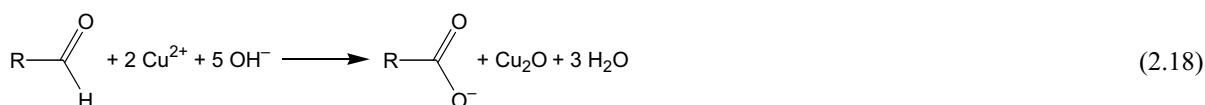
rozpuštění se přidá 10 ml kyseliny chlorovodíkové a několik kapek methylové oranže. Titruje se z 25 ml byrety odměrným roztokem bromičnanu draselného, až se indikátor právě odbarví.

### Výsledek

Ze získaných spotřeb se vypočítá obsah askorbové kyseliny ve vzorku v miligramech a procentech vztažených na váhu tablety.

## 2.12 Stanovení redukujících cukrů Schoorlovou metodou

Jednou z klasických reakcí vhodných pro kvalitativní i kvantitativní analýzu redukujících cukrů je reakce s Fehlingovým činidlem, jehož účinnou složkou je komplex bistartarátu měďnatý. Účinkem redukujících cukrů jsou měďnaté ionty redukovány na ionty měďné podle rovnice



Na základě této reakce navrhl holandský chemik Nicolaas Schoorl (1872–1942) metodu nepřímého stanovení redukujících cukrů, při níž se ke vzorku přidá nadbytek měďnatých iontů a jejich nespotřebované množství se stanoví jodometrickou titrací. Měďnaté ionty v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí reagují s jodidem za vzniku nerozpustného jodidu měďného a jodu



Uvolněné ekvivalentní množství jodu se stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného za indikace škrobem.

Stanovení redukujících cukrů založené na výše uvedeném principu je však stanovení empirické, které nelze vyjádřit jednoduchým stechiometrickým vztahem. Vzniklé množství oxidu měďného závisí totiž nejen na druhu a množství redukujícího cukru, ale i na zásaditosti reakční směsi a na způsobu a době zahřívání. Nicméně při dodržení normovaného pracovního postupu je stanovení reprodukovatelné. Při Schoorlově metodě se nejprve jodometricky stanoví obsah mědi ve 20,00 ml spojeného Fehlingova roztoku a potom po reakci téhož množství spojeného Fehlingova roztoku se vzorkem redukujícího cukru. Rozdíl spotřeb odměrného roztoku thiosíranu sodného při slepém stanovení a při vlastním stanovení vzorku odpovídá množství měďnatých iontů zredukovaných cukrem. Odpovídající množství cukru se odečte z tabulky 2.3 (množství pro 0,1 ml se odvodí interpolací mezi dvěma sousedními hodnotami).

**Tabulka 2.3**

Množství glukosy ve vzorku odpovídající rozdílu spotřeb 0,1 mol dm<sup>-3</sup> odměrného roztoku thiosíranu sodného při slepém pokusu a při vlastním stanovení vzorku Schoorlovou metodou.

$V(0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ml	$m(\text{glukosa})$ mg	$V(0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ml	$m(\text{glukosa})$ mg
1	3,2	13	42,4
2	6,3	14	45,8
3	9,4	15	49,3
4	12,6	16	52,8
5	15,9	17	56,3
6	19,2	18	59,8
7	22,4	19	63,3
8	25,6	20	66,9
9	28,9	21	70,7
10	32,3	22	74,5
11	35,7	23	78,5
12	39,0	24	82,6

## Reagencie

- Fehlingův roztok I  
Připravuje se rozpuštěním 65,28 g pentahydrátu síranu měďnatého v jednom litru destilované vody.
- Fehlingův roztok II  
Připravuje se rozpuštěním 100,0 g hydroxidu sodného a 346,0 g vlnanu sodno-draselného v jednom litru destilované vody.
- 0,1 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok thiosíranu sodného  
Připravuje se rozpuštěním 25,0 g pentahydrátu thiosíranu sodného v jednom litru destilované vody. Ke zvýšení stálosti roztoku se doporučuje přidat 0,1 g uhličitanu sodného. Titr roztoku je třeba pravidelně kontrolovat.
- zředěná kyselina sírová (1:6)
- pevný jodid draselný
- roztok škrobu

## Provedení

Do jodometrické baňky o objemu 250 ml se odpipetuje 10,00 ml Fehlingova roztoku I a dále 10,00 ml Fehlingova roztoku II. Pipetou se přidá 10,00 ml vzorku (o maximálním obsahu 100 mg redukujícího cukru) a celkový objem se doplní vodou na asi 50 ml. Obsah baňky se na elektrickém vařiči uvede k varu, směs se vaří přesně dvě minuty. Poté se baňka ihned ochladí pod tekoucí vodou na laboratorní teplotu, přidají se asi 3 g jodidu draselného a teprve potom 10 ml kyseliny sírové. Bez prodlení se obsah baňky titruje z 50 ml byrety odměrným roztokem thiosíranu sodného až obsah baňky zežloutne. Pak se přidá 10 ml roztoku škrobu a titruje se pomalu, až zcela vymizí hnědé zbarvení indikátoru a roztok, zakalený od bílého jodidu měďného, zůstane několik minut beze změny.

Stejným způsobem se stanoví spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného na 20,00 ml spojeného Fehlingova roztoku bez přídavku vzorku.

## Výsledek

Ze získaných spotřeb se vypočítá obsah glukosy ve vzorku vyjádřený v miligramech na mililitr.

### 2.13 Reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu

Pro reduktometrické stanovení směsi manganistanu a dichromanu byla navržena následující metoda. V prvním kroku se manganistan redukuje odměrným roztokem šťavelové kyseliny za katalýzy manganatých iontů



Bod ekvivalence je indikován změnou zbarvení roztoku z hnědočervené (barva směsi manganistanu s dichromanem) na žlutou (barva samotného dichromanu).

Ve druhém stupni je dichroman redukován odměrným roztokem železnatých iontů na chromitou sůl



K indikaci bodu ekvivalence je v tomto případě používán difenylamin.

## Reagencie

- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok šťavelové kyseliny  
Protože šťavelová kyselina je základní látkou, lze tento roztok připravit přesným odvážením 6,3033 g dihydrátu šťavelové kyseliny a jeho rozpuštěním v odměrné baňce o objemu 1 litr.
- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok síranu železnato-amonného  
Přesto, že síran železnato-amonný má dostatečně velkou molekulovou hmotnost, bývají jeho preparáty znečištěny izomorfními podvojnými sírany hořečnatými, manganatými případně zinečnatými. Připravený odměrný roztok je třeba standardizovat, například manganometricky.
- zředěná kyselina sírová (1:1)
- 0,025 mol dm<sup>-3</sup> roztok síranu manganatého
- koncentrovaná kyselina fosforečná
- 1% roztok difenylaminu  
Roztok se připraví rozpuštěním 1 g difenylaminu ve 100 ml koncentrované kyseliny sírové.

## Provedení

Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, přidá se 10 ml kyseliny sírové a 2 ml roztoku síranu manganatého. Roztok se zředí vodou na celkový objem 100 ml a ihned se titruje odměrným roztokem šťavelové kyseliny z 10 ml byrety až se barva směsi změní z hnědočervené na žlutou.

Poté se přidá 5 ml kyseliny fosforečné a titruje se odměrným roztokem síranu železnato-amonného z 25 ml byrety. Před koncem titrace (když je titrovaný roztok slabě zelený) se přidají 3–4 kapky difenylaminu. Roztok se zabarví temně modře a dále se titruje za velmi intenzivního míchání do temně zelené barvy (přechod je velmi pozvolný).

## Výsledek

Ze získaných spotřeb se vypočítá zastoupení manganistanu draselného a dichromanu draselného ve vzorku v miligramech na mililitr.

### 2.14 Rozbor mosazi

Mosaz je slitina zinku a mědi, případně i dalších kovů. Stanovení obou hlavních složek mosazi lze provést po jejich převedení do roztoku rozkladem s kyselinou dusičnou. Stanovení mědi se provede elektrogravimetricky a zároveň jodometricky. Stanovení zinku pak gravimetricky, srážením s hydrogenfosforečnanem amonným, a zároveň komplexometrickou titrací. Získají se tak vždy dva výsledky, jeden přesným, ale pracným gravimetrickým stanovením, druhý méně přesným, ale rychlým stanovením titračním.

Rozklad vzorku mosazi se provede za horka s koncentrovanou kyselinou dusičnou, kdy se složky slitiny převedou na příslušné dusičnany.

Elektrogravimetrické stanovení mědi je založeno na skutečnosti, že vhodnou elektrochemickou reakcí se stanovovaná látka vylučuje jako tuhý film na inertní elektrodě. Z rozdílu hmotnosti elektrody před a po elektrolýze lze snadno určit množství vyelektrolyzované látky.

Gravimetrické stanovení zinku se provede v roztoku po elektrolýze, kterou se z roztoku odstraní měď, která by mohla stanovení rušit. Z neutrálního prostředí se pak zinečnaté ionty vysráží hydrogenfosforečnanem amonným v přítomnosti amonných solí jako bílá krystalická sraženina fosforečnanu zinečnato-amonného, který lze po vysušení použít k vázkovému stanovení.

Jodometrické stanovení měďnatých solí je založeno na reakci, kdy v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí reagují měďnaté ionty s jodidem za uvolnění ekvivalentního množství jodu a vzniku nerozpustného jodidu měďného



Přestože je reakce reversibilní, probíhá za vhodných podmínek zcela kvantitativně zleva doprava. Rovnováhu reakce je tedy nutno posunout směrem doprava dostatečným přebytkem jodidových iontů a udržovat slabě kyselou reakci prostředí (kyselina chlorovodíková však stanovení ruší). Uvolněný jod se titruje odměrným roztokem thio-síranu sodného s použitím škrobového roztoku jako indikátoru.

Komplexometrické stanovení zinku v přítomnosti mědi je umožněno po odstínění mědi thiomocovinou; pak lze zinek stanovit přímou titrací EDTA na xylenolovou oranž.

## Reagencie

- 2.14.1   ▪ koncentrovaná kyselina dusičná
- 2.14.2   ▪ 1,5 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny sírové
- ethanol
- 2.14.3   ▪ methylová červeň
- koncentrovaný amoniak
- zředěná kyselina chlorovodíková (1:2)
- 10% a 1% roztok hydrogenfosforečnanu amonného
- 30% roztok chloridu amonného
- ethanol

- 2.14.4
  - 0,1 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok thiosíranu sodného
  - pevný jodid draselný
  - 2 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny sírové
  - roztok škrobu
- 2.14.5
  - 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok EDTA
  - 5% roztok thiomocoviny
  - 10% roztok hexamethylentetraaminu
  - xylenolová oranž
 Směs s NaNO<sub>3</sub> v poměru 1:100.

## Provedení

### 2.14.1 Rozklad vzorku

Vzorek mosazi o hmotnosti okolo 1,5 g se odváží na analytických vahách přesně. Následně se provede jeho rozklad za horka v asi 10 ml koncentrované kyseliny dusičné v malé kádince (pozor na možné ztráty vzorku vystříknutím, kádinku je třeba zakrýt hodinovým sklíčkem). Rozložený vzorek se krátce povaří (aby se odstranily oxidy dusíku, rušící následné jodometrické stanovení) a poté se kvantitativně převede přes kvantitativní filtr Filtrak 390 do 100 ml odměrné baňky a doplní se vodou po rysku.

Filtrační papír spálí v porcelánovém žhacím kelímku (předem vyžíhaném do konstantní hmotnosti) a po vyžíhání se zjistí případný obsah látek nerozpustných v kyselině dusičné.

### 2.14.2 Elektrogravimetrické stanovení mědi

Do 150 ml kádinky se odpipetuje 10,00 ml vzorku, přidá se 5 ml kyseliny sírové a 90 ml vody. Obsah kádinky se ohřeje na 50 °C a kádinka se vloží do elektrolyzéru. Fischerova síťková platinová elektroda (předem vysušená v sušárně do konstantní hmotnosti a zvážená) se upevní do držáku elektrod jako katoda (ke svorce označené červeným minus). Do držáku pro anodu se upevní platinová spirála. Poté se elektrody ponoří do roztoku tak, aby katoda vyčnívala asi 0,5 cm nad hladinu roztoku.

Přepínač POLE CHANGER se přepne do polohy červené minus. Po zapnutí hlavního vypínače MAIN SWITCH se přepínač topení HEATING nastaví do polohy III. Elektrolytický proud se nastaví přepínačem ELECTROLYSING CURRENT na hodnotu 1 A (příslušné napětí činí přibližně 2–4 V) a elektrolyza se nechá probíhat po dobu asi 30 minut.

Poté se katoda ponoří hlouběji do roztoku a pokračuje se v elektrolyze po dobu 15 minut (kontrola kvantitativního vyloučení mědi z roztoku na elektrodu: na ponořené části elektrody by se již neměla vylučovat měď, případně se odebere jedna kapka elektrolytu a na hodinovém sklíčku se vyzkouší nepřítomnost mědi reakcí s hexakvanoželezitanem draselným). Když je měď zcela vyloučena, elektrody se vytáhnou z roztoku a teprve poté se vypne proud. Elektrody ještě upevněné v držáku se pečlivě opláchnou vodou, tak aby voda stekla do kádinky v níž se elektrolyzovalo. Roztok po elektrolyze se uschová a použije ke gravimetrickému stanovení zinku (úloha 2.14.3).

Fischerova síťková platinová elektroda s vyloučenou mědí se opláchnou ethanolem a vysuší v sušárně při 110 °C do konstantní hmotnosti.

*Poznámka.* Elektrody se po stanovení vyčistí ponořením do roztoku kyseliny dusičné (1:1) a následným opláchnutím vodou.

### 2.14.3 Gravimetrické stanovení zinku

Do vhodně veliké kádinky se kvantitativně převede roztok vzorku, z něhož byla v předchozí úloze 2.14.2 elektrolyticky odstraněna měď. Přidá se několik kapek methylové červeně a za stálého míchání se po kapkách přidává koncentrovaný amoniak až se indikátor právě zbarví dožluta. Poté se přidá asi jedna nebo dvě kapky kyseliny chlorovodíkové až se barva indikátoru změní opět na červenou, aby se odstranil nadbytek amoniaku. Pak se přidá 15 ml roztoku chloridu amonného. Následně se roztok zahřeje skoro k varu a přidává se po kapkách asi 10 ml 10% roztoku hydrogenfosforečnanu amonného. Po vysrážení se roztok ještě asi 15 minut zahřívá, pak se přidá 1 ml 10% roztoku hydrogenfosforečnanu amonného navíc. Sraženina se ponechá v kádince stát nejméně 12 hodin, poté se zfiltruje filtračním kelímek předem vysušeným do konstantní hmotnosti. Sraženina se na filtr splachuje 1% roztokem hydrogenfosforečnanu amonného. Po převedení na filtr se sraženina promyje asi 50 ml studené vody a nakonec několika mililitry ethanolu. Sraženina vzniklého fosforečnanu zinečnato-amonného se vysuší do konstantní hmotnosti při 110 °C v sušárně.



#### 2.14.4 Jodometrické stanovení mědi

Do jodometrické baňky se odpipetuje 5,00 ml vzorku, přidá se 5 ml kyseliny sírové a 2 g pevného jodidu draselného. Po naředění vodou na objem asi 100 ml se baňka uzavře a ponechá 5 minut stát. Poté se vyjme zabroušená zátka, opláchne se spolu se stěnami baňky vodou ze stříčky a roztok v baňce se ihned titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného z 10 ml byrety, až roztok zesvětlá. Pak se přidá 5 ml roztoku škrobu a dotitruje se do odbarvení.

#### 2.14.5 Komplexometrické stanovení zinku

Do titrační baňky se odpipetuje 5,00 ml vzorku, zředí se 50 ml vody. Po kapkách se přidává 5% roztok thiomčoviny až je původně modrý roztok zcela bezbarvý (pozoruje se proti bílému pozadí za dobrého osvětlení), načež se přidají ještě 2 ml 5% roztoku thiomčoviny. Po přidání xylenolové oranže se roztok neutralizuje přidáváním 10% roztoku hexamethyltetraaminu až do vzniku červenofialového zabarvení komplexu zinek–xylenolová oranž. Titruje se odměrným roztokem EDTA z 10 ml byrety do citrónově žlutého zabarvení indikátoru.

### Výsledek

Ze získaných vyvážek a spotřeb titračních činidel se vypočítá složení analyzovaného vzorku mosazi v procentech.

## 2.15 Stanovení chemické spotřeby kyslíku

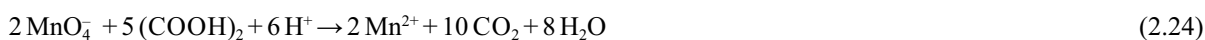
Chemický rozbor má významné místo nejen při posuzování kvality pitné vody a vod odpadních, ale i při sledování znečištění povrchových vod nebo dešťových srážek. K posouzení znečištění vod organickými látkami se užívá stanovení takzvané spotřeby kyslíku. Vedle biologické spotřeby kyslíku, jejíž stanovení je založeno na sledování obsahu rozpuštěného kyslíku a jeho postupné spotřeby při rozkladu organických látek zprostředkovaném mikroorganismy za aerobních podmínek, se ve vodách stanovuje i chemická spotřeba kyslíku (CHSK). Ta je definována jako množství kyslíku (v miligramech na litr vody), které se za normovaných podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek přítomných ve vzorku. Chemická spotřeba kyslíku je tedy mírou celkového obsahu organických látek ve vodě a tím i ukazatelem organického znečištění zkoumaného vzorku.

V praxi se pro stanovení chemické spotřeby kyslíku používá oxidace buď odměrným roztokem dichromanu draselného ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ) nebo manganistanu draselného ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) v kyselém prostředí. Postup oxidace dichromanem je obecnější a používá se spíše pro kontrolu vod odpadních. Nevýhodou této metody je, že některé látky se neoxidují kvantitativně (zejména heterocykly s pyridinovým a pyrolovým kruhem). Oproti tomu je metoda oxidace manganistanem draselným (zvaná Kubelova metoda, navržená německým lékárníkem Wilhelmem Kubelem, 1832–1903) jednodušší a rychlejší. Tato metoda se používá hlavně při kontrole obsahu organických látek v pitných, případně povrchových vodách. I zde nastává u některých organických sloučenin neúplná oxidace. Na druhé straně přítomnost některých redukujících anorganických iontů zvyšuje nalezené výsledky a „předstírá“ tedy přítomnost většího než skutečného obsahu organických nečistot (jde zejména o železnaté ionty, sulfan respektive sulfidy, siřičitan a oxid siřičitý, dusitan). Za pitnou lze považovat vodu s obsahem kyslíku v rozsahu 2,0–2,5 mg dm<sup>-3</sup>, při obsahu kyslíku vyšším než 4,0 mg dm<sup>-3</sup> je voda již silně znečištěna a nevhodná k pití.

Princípem manganometrického stanovení chemické spotřeb kyslíku je oxidace organických sloučenin manganistanem draselným v kyselém prostředí zředěné kyseliny sírové až na konečné produkty ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}_2$ ). V kyselém prostředí uvolňuje manganistan aktivní kyslík, který oxiduje přítomné organické látky



Ke vzorku zkoumané vody se přidává nadbytek (minimálně o 40 %) odměrného roztoku manganistanu draselného pro zajištění kvantitativního průběhu reakce. Nezareagovaný manganistan po oxidaci organických látek se zredukuje nadbytkem odměrného roztoku šťavelové kyseliny



Nadbytek šťavelové kyseliny se ztitruje odměrným roztokem manganistanu do prvního růžového zbarvení; jedná se tedy o dvojnásobnou zpětnou titraci.

## Reagencie

- 0,2 mol dm<sup>-3</sup> zásobní roztok manganistanu draselného  
Roztok se uchovává v tmavé lahvi, k přípravě odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,002 mol dm<sup>-3</sup> se bere nejdříve jeden týden po přípravě.
- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok šťavelové kyseliny  
Protože šťavelová kyselina je základní látkou, lze tento odměrný roztok připravit přesným odvážením 6,3033 g dihydrátu šťavelové kyseliny a jeho rozpuštěním ve zředěné kyselině sírové (1:15) v odměrné baňce o objemu 1000 ml. Roztok se uchovává v tmavé lahvi.
- zředěná kyselina sírová (1:2)

## Provedení

Před každým stanovením je nutno čerstvě připravit zředěné odměrné roztoky šťavelové kyseliny a manganistanu draselného. Odměrný roztok šťavelové kyseliny o koncentraci 0,005 mol dm<sup>-3</sup> se připraví odpipetováním 50,0 ml odměrného roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci 0,05 mol dm<sup>-3</sup> a jeho doplněním zředěnou kyselinou sírovou (1:15) v odměrné baňce o objemu 500 ml.

Odměrný roztok manganistanu draselného o koncentraci 0,002 mol dm<sup>-3</sup> se připraví se odměřením 5,5 ml zásobního roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,2 mol dm<sup>-3</sup> a jeho doplněním převařenou destilovanou vodou v odměrné baňce o objemu 500 ml. Titr takto připraveného odměrného roztoku se stanoví následujícím způsobem: do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml odměrného roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, přidá se 100 ml zředěné kyseliny sírové (1:15). Směs v titrační baňce se zahřeje k varu a titruje za horka stanoveným odměrným roztokem manganistanu draselného z 25 ml byrety do slabě růžového zbarvení. Stanovení titru se provádí jednou denně.

Před vlastním stanovením  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  se odpipetuje 10,00 ml koncentrovaného vzorku a v odměrné baňce o objemu 500 ml se zředí destilovanou vodou po rysku. Takto připravený roztok představuje vzorek, jehož  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  se má stanovit.

Do titrační baňky se odpipetuje 100,00 ml vzorku, přidá se 5 ml kyseliny sírové (1:2) a z byrety se přidá 20,00 ml odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,002 mol dm<sup>-3</sup>. Směs se na elektrickém vařiči uvede k varu a vaří přesně 10 minut (nutno striktně dodržet). K horkému roztoku se ihned přidá 20,00 ml odměrného roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci 0,005 mol dm<sup>-3</sup> a po odbarvení se stále horký roztok titruje odměrným roztokem manganistanu draselného o koncentraci 0,002 mol dm<sup>-3</sup> z 25 ml byrety do slabě růžového zbarvení. Od zjištěné spotřeby se odečte spotřeba na slepý vzorek 100,00 ml převařené redestilované vody.

## Výsledek

Ze získaných spotřeb titračních činidel se vypočítá chemická spotřeba kyslíku vztažená na naředený vzorek.

### 2.16 Stanovení molární hmotnosti aminu titrací v nevodném prostředí

Titrace v prostředí nevodných rozpouštědel se využívají pro stanovení látek, které se ve vodném prostředí nerozpouštějí, nebo tehdy, když reakční prostředí nevodného rozpouštědla zvýrazní acidobazické (nebo redoxní) vlastnosti stanovených látek a umožní tak výhodnější provedení analýzy.

Jedním z nejčastějších rozpouštědel pro acidobazické titrace v nevodném prostředí je bezvodá octová kyselina, která je protogenním amfiprotním rozpouštědlem s konstantou autoprotolýzy  $\text{p}K_{\text{SH}} = 14,46$  a malou relativní permitivitou  $\epsilon = 6,1$ . V takovém prostředí jsou (na rozdíl od prostředí vodného) i silné minerální kyseliny jen částečně disociovány; nejsilnější kyselinou je i zde kyselina chloristá s  $\text{p}K_{\text{a}} = 4,87$  (v tomto prostředí). Naproti tomu baze vystupují v prostředí bezvodé octové kyseliny jako silnější, než v prostředí vodném, takže lze snadno titrovat i baze, které mají ve vodném prostředí  $\text{p}K_{\text{b}} > 8$ . To se týká především aminů, které v prostředí bezvodé octové kyseliny projevují svůj bazický charakter natolik, že je lze přímo acidimetricky stanovit podle rovnice



Za předpokladu, že se titruje čistý amin s jedinou aminoskupinou, lze ze získané spotřeby odměrného roztoku kyseliny chloristé vypočítat jeho molární hmotnost.

## Reagencie

- 0,1 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok kyseliny chloristé v bezvodé octové kyselině  
Odměrný roztok se připravuje rozpuštěním 15,5 ml kyseliny chloristé o koncentraci 65 % v 900 ml bezvodé octové kyseliny, po přidání 30 ml anhydridu octové kyseliny se roztok v odměrné baňce o objemu 1000 ml doplní po rysku bezvodou kyselinou octovou. Titr odměrného roztoku se stanovuje na hydrogenuftalan draselný. Vzhledem k značné objemové roztažnosti bezvodé kyseliny octové je třeba korigovat faktor tohoto odměrného roztoku na teplotu. Titruje-li se při jiné teplotě, než při které byl titr stanoven, koriguje se pomocí následujícího vztahu

$$f_{t_2} = \frac{f_{t_1}}{1 + 0,0111(t_2 - t_1)} \quad (2.26)$$

kde  $f_{t_2}$  je korigovaný titr odměrného roztoku na teplotu při titraci,  $f_{t_1}$  je stanovený titr odměrného roztoku při teplotě  $t_1$ ,  $t_1$  je teplota při stanovení titru (°C) a  $t_2$  je teplota při použití odměrného roztoku (°C).

- 0,2% roztok krystalové violeti v bezvodé octové kyselině
- bezvodá octová kyselina

## Provedení

Titrace se provádí v Erlenmayerově baňce o objemu 100 ml opatřené zábrusovou zátkou; baňka musí být zcela suchá. Přímou do baňky se odváží asi 0,1 g vzorku přesně, rozpustí se v asi 15 ml bezvodé octové kyseliny a přidá se jedna kapka roztoku krystalové violeti. Titruje se z 10 ml poloautomatické byrety (opatřené chlorkalciovými rourkami) odměrným roztokem kyseliny chloristé v bezvodé octové kyselině do modrozeleného odstínu indikátoru. Přechod indikátoru je velmi pozvolný, titrovaný roztok je nutné důkladně promíchávat, změna barvy indikátoru musí být stálá po dobu alespoň jedné minuty.

*Poznámka.* Bezvodá octová kyselina je silná žíravina, z bezpečnostních důvodů je tedy nutné pracovat po celou dobu v rukavicích. Roztok po titraci se musí při vylévání do výlevky dostatečně zředit vodou.

## Výsledek

Ze získaných spotřeb titračního činidla se vypočítá molární hmotnost stanovovaného aminu.

### 2.17 Stanovení konvenčních čísel

Pro hodnocení vlastností některých směsí, jejichž složení může variovat, se v praxi používá stanovení hodnot takzvaných konvenčních čísel. Tato stanovení se provádí za přísně normovaných podmínek, aby byly výsledky jednotlivých stanovení mezi sebou porovnatelné. Hlavním důvodem je obvykle neznámá nebo nepřesná stechiometrie reakce mezi stanovovanou látkou (respektive některými funkčními skupinami, které obsahuje) a příslušným titračním činidlem. Stanovení konvenčních čísel má velký význam v potravinářské a farmaceutické analýze při kontrole kvality látek rostlinného či živočišného původu (typicky oleje, tuky, vosky). Příklady konvenčních čísel uvádí tab. 2.4. V této úloze budou stanovena vybraná konvenční čísla pro vzorek rostlinného oleje.

*Číslo kyselosti* (označováno  $I_A$ ) je definováno jako množství hydroxidu draselného v miligramech potřebné k neutralizaci volných kyselin obsažených v jednom gramu zkoušené látky. Vzorek se rozpouští ve směsi ethanol-petrolether (1:1) a titruje odměrným roztokem hydroxidu draselného na fenolftalein.

*Číslo zmýdelnění* (označováno  $I_S$ ) udává množství hydroxidu draselného v miligramech potřebné k neutralizaci volných kyselin a zmýdelnění esterů obsažených v jednom gramu zkoušené látky. Používá se k rozlišení kyselosti způsobené disociovatelnými skupinami a skupinami esterovými. Vzorek se zmýdelní snadbytkem hydroxidu draselného, jehož nezregované množství se stanoví retirácí odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové na fenolftalein.

Rozdílem obou předchozích čísel se získá *číslo esterové* (označované jako  $I_E$ ), charakterizující obsah esterových skupin ve vzorku; představuje tedy množství hydroxidu draselného v miligramech potřebné ke zmýdelnění esterů obsažených v jednom gramu látky.

**Tabulka 2.4**

Hodnoty čísla zmýdelnění a jodového čísla pro vybrané potravinářské oleje (podle *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley 2014).

olej	$I_S$	$I_I$
konopný	190–194	140–170
kukuřičný	187–196	109–133
lněný	188–196	170–204
olivový	184–196	75–94
řepkový	160–181	94–120
slunečnicový	188–194	124–144

K charakterizaci obsahu dvojných vazeb mastných kyselin (tedy nenasyčenosti analyzovaného oleje či tuku) se používá *číslo jodové* (označováno  $I_j$ ), představující množství halogenu (přepočteného na jod) v miligramech, které se za předepsaných podmínek váže na 100 gramů látky. Existuje řada modifikací tohoto stanovení, proto se vždy musí uvést, jakou metodou byla příslušná hodnota získána. Jednou z nejčastěji používaných metod je metoda navržená českým chemikem Josefem Hanušem (1872–1955), při které se na vzorek rozpuštěný v chloroformu aduje bromid jodný, jehož nezreagované množství se po přidávku jodidu draselného stanoví retitrací odměrným roztokem thiosíranu sodného



## Reagencie

- 2.17.1
  - 0,1 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok hydroxidu draselného
  - směs ethanol-petrolether (1:1)
  - roztok fenolftaleinu
- 2.17.2
  - 0,5 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok hydroxidu draselného v ethanolu
  - 0,5 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové
  - ethanol
  - roztok fenolftaleinu
- 2.17.3
  - 0,1 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok thiosíranu sodného
  - Hanušův roztok  
0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztok bromidu jodného v koncentrované octové kyselině.
  - 10% roztok jodidu draselného
  - chloroform
  - roztok škrobu

## Provedení

### 2.17.1 Stanovení čísla kyselosti

Do malé titrační baňky se odváží asi 10 g vzorku přesně a rozpustí se v asi 50 ml směsi ethanol-petrolether. Přidá se 0,5 ml fenolftaleinu a titruje se z 5 ml mikrobyrety podle Banga odměrným roztokem hydroxidu draselného do slabě červeného zbarvení indikátoru, stálého po dobu nejméně 15 sekund.

*Poznámka.* Vzhledem k použitému rozpouštědлу (petrolether) se směs po titraci slíje do nádoby na organický odpad.

### 2.17.2 Stanovení čísla zmydelnění

Do Erlenmayerovy baňky o objemu 100 ml opatřené zábrusem se odváží asi 2,5 g vzorku přesně, pipetou se přidá 20,00 ml odměrného roztoku hydroxidu draselného a do směsi se vhodí několik skleněných kuliček. Baňka se umístí pod zpětný chladič a směs se vaří 30 minut. Po ochlazení se přidá 1 ml fenolftaleinu a titruje se z 25 ml byrety odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové do odbarvení.

### 2.17.3 Stanovení jodového čísla podle Hanuše

Do malé kádinky se odváží asi 0,2 g vzorku přesně. Pomocí asi 15 ml chloroformu se navážka vzorku převede do Erlenmayerovy baňky o objemu 250 ml opatřené zábrusem. Do baňky se opatrně pipetou přidá 20,00 ml Hanušova roztoku. Baňka se uzavře jodovou zátkou a za občasného promíchávání se ponechá 60 minut stát v temnu při laboratorní teplotě.

Poté se opláchne zátka baňky a do baňky se přidá 20 ml roztoku jodidu draselného, 100 ml vody a titruje se z 50 ml byrety odměrným roztokem thiosíranu sodného za intenzivního míchání do slabě žlutého zbarvení. Potom se přidá 5 ml škrobu a pokračuje se v titraci do odbarvení.

Za stejných podmínek se provede slepé stanovení a stanovení vzorku.

*Poznámka.* Koncentrovaná octová kyselina je silná žíravina, z bezpečnostních důvodů je tedy nutné pracovat po celou dobu v rukavicích. Vzhledem k použitému rozpouštědлу (chloroform) se směs po titraci slíje do nádoby na halogenovaný organický odpad.

## Výsledek

Ze získaných spotřeb titrační činidel se vypočítají čísla kyselosti, zmýdelnění, číslo esterové a číslo jodové pro stanovovaný vzorek oleje.

### 2.18 Stanovení ethanolu Widmarkovou metodou

Klasickou metodou pro stanovení ethanolu v biologickém materiálu (krev, moč) je titrační metoda navržená švédským chemikem Erikem Widmarkem (1899–1945), založená na absorpci ethanolu vydestilovaného ze vzorku do nadbytku odměrného roztoku dichromanu draselného v kyselém prostředí, s nímž ethanol reaguje podle rovnice

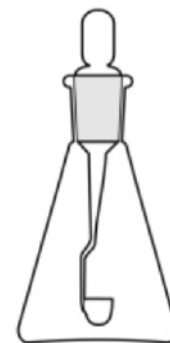


Nezreagované množství dichromanu se stanoví jodometrickou titrací



Stanovení se provádí ve Widmarkově titrační baňce (obr. 2.1), což je Erlenmayerova baňka se zabroušenou zátkou, k níž je připevněna malá mistička do které se pipetuje vzorek (případně se vzorek odvažuje do malé staniolové mističky, která se vloží do skleněné mističky v zátce).

K analýze se odebírá asi 5 mililitrů krve nebo moči. Při odběru krve se k dezinfekci nesmí užívat alkohol ani jiné těkavé látky, aby nedošlo ke zkreslení výsledků. Předností stanovení Widmarkovou metodou je vysoká citlivost, přesnost, spolehlivost a jednoduchost. Nevýhodou pak malá specifická, protože pozitivní reakci dávají i některé jiné těkavé oxidovatelné látky (acetaldehyd, isopropanol).



Obr. 2.1 Widmarkova titrační baňka.

### Reagencie

- 0,01 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok dichromanu draselného v koncentrované kyselině sírové
- 0,025 mol dm<sup>-3</sup> odměrný roztok thiosíranu sodného
- 5 % roztok jodidu draselného
- roztok škrobu

### Provedení

Do Widmarkovy baňky se odpipetuje 1,00 ml roztoku dichromanu draselného; vzhledem k hustotě tohoto roztoku je vhodné použít 2 ml dělenou pipetu a zaznamenat přesný objem odpipetovaného roztoku. Do mističky zátky Widmarkovy baňky se odpipetuje přesně 100 µl vzorku. Uzavřená baňka (se zátkou zajištěnou pojistkou) se umístí na dvě hodiny do sušárny vytemperované na 60 °C.

Poté se baňka ze sušárny vyjme a nechá zchladnout na laboratorní teplotu. Opatrně se z Widmarkovy baňky vyjme zátka a nahradí se zátkou jodometrickou. Obsah baňky se zředí asi 25 ml vody a promíchá. Přidá se 1 ml roztoku jodidu draselného a po asi jedné minutě se obsah baňky titruje z 5 ml mikrobyrety podle Banga odměrným roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Pak se přidá asi 1 ml roztoku škrobu a pokračuje se v titraci do odbarvení.

Za stejných podmínek se provede slepé stanovení. Doporučuje se provedení jak vlastního, tak slepého stanovení alespoň v pěti paralelních měřeních.

## Výsledek

Ze získaných spotřeb titračního činidla se vypočítá obsah ethanolu ve vzorku v promile.

## Použitá a doporučená literatura

- Berka A., Feltl L., Němec I.: *Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie*. Praha/Bratislava, SNTL–Nakladatelství technické literatury a Alfa 1985.
- *Český lékopis 2005*. Praha, Grada 2005.
- Davídek J. a kol.: *Laboratorní příručka analýzy potravin*. Praha/Bratislava, SNTL – Nakladatelství technické literatury a Alfa 1981.
- Felix V.: *Chemické rozbory neželezných kovů a slitin*. Praha, Průmyslové nakladatelství 1952.
- Harris D. C.: *Quantitative Chemical Analysis*. 6th edition. New York, Freeman 2003.
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 2. vydání. Praha, SNTL–Nakladatelství technické literatury 1989.
- Kolthoff I. M., Stenger V. A.: *Volumetric Analysis. Volume I. Theoretical Fundamentals*. 2nd revised edition. New York, Interscience 1942.
- Kolthoff I. M., Stenger V. A.: *Volumetric Analysis. Volume II. Titration Methods: Acid-Base, Precipitation, and Complex-Formation Reactions*. 2nd revised edition. New York, Interscience 1947.
- Kolthoff I. M., Belcher R., Stenger V. A., Matsuyama G.: *Volumetric Analysis. Volume III. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions*. New York, Interscience 1957.
- Küster F. W., Thiel A.: *Chemicko-analytické výpočetní tabulky*. Praha, Academia 1987.
- Rao G. G., Muralikrishna U.: Volumetric estimation of potassium permanganate and potassium dichromate in mixtures with oxalic acid. *Analytica Chimica Acta* 13 (1955), 811.
- Příbyl R.: *Komplexometrie*. Praha, SNTL–Nakladatelství technické literatury 1977.
- Tomíček O.: *Kvantitativní analýsa*. 3. rozšíř. a přeprac. vyd. Praha, Státní zdravotnické nakladatelství 1954.

## Tabulka molárních hmotností

sloučenina	$M, \text{g mol}^{-1}$
Ag	107,8682
(COOH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126,065
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,068
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (kyselina askorbová)	176,124
Ca	40,078
Cu	63,546
Fe	55,845
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,688
HCl	36,461
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,833
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97,995
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,078
I	126,90447
KMnO <sub>4</sub>	158,034
KOH	56,1056
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,185
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	422,39
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	381,37
NaOH	39,9971
O	15,9994
Zn	65,39
ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	178,40
ZnO	81,39



