

## **Titrace založené na oxido-redukčních reakcích – obecně**

Oxidimetrické titrace patří mezi ty odměrné titrační metody, jejichž základem jsou redoxní reakce. Činidlem je oxidační činidlo. Je-li činidlem redukční činidlo hovoříme o reduktometrii – reduktometrických titracích. Všechny reakce používané v této skupině titračních stanovení musí splňovat základní předpoklady a podmínky analytické chemické reakce. Odměrným činidlem je obvykle sloučenina s výraznými oxidačními nebo redukčními schopnostmi. Ekvivalentní bod lze indikovat buď barevnou změnou, která je způsobena rozdílným zbarvením oxidované a redukované formy činidla, nebo použitím barevných redoxních indikátorů. Velmi často se ekvivalentní bod určuje potenciometrickou titrací odečtením z potenciometrické křivky (viz potenciometrické titrace).

Mezi významné skupiny oxidimetrických titrací patří:

- manganometrické titrace (zkráceně manganometrie) – odměrným činidlem je roztok manganistanu draselného  $\text{KMnO}_4$ ,
- jodometrické titrace (zkráceně jodometrie) – odměrným činidlem je roztok jodu (*přímá titrace roztokem jodu*) nebo titrace odměrným roztokem thiosíranu sodného, kterým titrujeme vyloučený jod vzniklý po přidání nadbytku jodidu draselného k roztoku sledované složky (*nepřímá titrace roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$* ).
- bichromatometrické titrace (zkr. bichromatometrie) – odměrným činidlem je roztok dichromanu draselného  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
- titrace bromičnanem draselným – odměrným činidlem je roztok bromičnanu draselného  $\text{KBrO}_3$ .

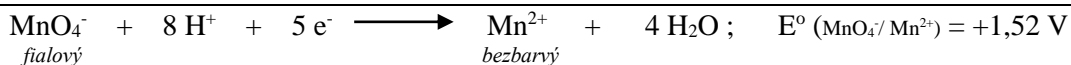
Výrazným typem reduktometrických titrací je *titanometrie*, tj. titrace chloridem titanitým – odměrným činidlem je roztok  $\text{TiCl}_3$ ,

Podrobnější informace k jednotlivým nejpoužívanějším metodám následují dále.

## **Manganometrie**

### **Úvod**

**Manganometrie** patří k neznámějším a nejčastěji používaným oxidimetrickým titracím. Využívá značných oxidačních schopností roztoku manganistanu draselného  $\text{KMnO}_4$  v kyselém prostředí (2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kdy se ionty manganistanové  $\text{MnO}_4^-$  snadno redukují na ionty manganaté  $\text{Mn}^{2+}$ . Významnou vlastností je rovněž to, že při titraci nastává výrazná barevná změna, umožňující indikaci ekvivalentního bodu – fialově zbarvené ionty  $\text{MnO}_4^-$  se při redukci odbarvují a mění na bezbarvé ionty  $\text{Mn}^{2+}$  (není potřeba zvláštní indikátor – titrace je *autoindikační*). Reakce probíhá ze začátku pomaleji, avšak po chvíli se reakce velmi urychlí v důsledku zvyšující se koncentrace iontů manganatých  $\text{Mn}^{2+}$  – reakce se sama katalyzuje – je *autokatalytická*). Iontový průběh reakce udává rovnice



Standardní redoxní potenciál ukazuje na to, že manganometricky se dají stanovit všechny látky, jejichž redoxní potenciál  $E^\circ$  je nižší, tj. jsou slabšími oxidačními činidly než manganistan.

Manganometricky lze stanovit velmi mnoho látek – přímou titrací se stanovují sloučeniny  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (po předchozí redukci),  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , ionty ferrokyanidové  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , dále siřičitany  $\text{SO}_3^{2-}$ , thiosíranu  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , I<sup>-</sup>, peroxid vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$ , organické sloučeniny jako kys. šťavelová a šťavelany a další sloučeniny.

Odměrným roztokem je roztok  $\text{KMnO}_4$  o látkové konc.  $c = 0,02 \text{ mol/l}$  nebo  $0,05 \text{ mol/l}$ , případně roztoky slabší.

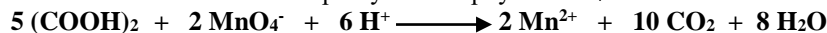
Manganistan draselný nepatří mezi základní látky, proto připravený roztok přibližné koncentrace je nutno standardizovat. Standardizace se nejčastěji provádí na dihydrát kyseliny šťavelové  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Základní odměrné roztoky v manganometrii.

### Příprava a standardizace základních roztoků pro manganometrická stanovení

#### 1) Příprava a standardizace odměrného roztoku $\text{KMnO}_4$ o $c = 0,02 \text{ mol/l}$

**Princip:**  $\text{KMnO}_4$  není základní látkou, připravuje se tedy roztok o přibližné koncentraci. V roztoku je manganistan nestálý, neboť se vlivem anorganických i organických nečistot redukuje na hnědou sraženinu  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Standardizace se provádí až po 14-denním stání roztoku, kdy je rozklad již ukončen. Roztok se zfiltruje přes fritu a přelije se do tmavé zásobní láhve. Jako základní látka se používá kyselina šťavelová dihydrát  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Odměrný roztok  $(\text{COOH})_2$  se v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a za tepla ( $80\text{--}90^\circ\text{C}$ ) titruje roztokem  $\text{KMnO}_4$  do vzniku prvního růžového zbarvení vlivem přebytečné kapky  $\text{KMnO}_4$ .



Reakce je autokatalytická, zpočátku je nutné titrovat pomaleji. Ze zjištěné spotřeby roztoku  $\text{KMnO}_4$  vypočítáme jeho přesnou látkovou koncentraci.

#### **Postup :**

##### *a) Příprava roztoku $\text{KMnO}_4$ o koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$ .*

Připraví se 1 l roztoku o koncentraci  $0,02 \text{ mol/l}$ . Na předvážkách se naváží potřebné množství  $\text{KMnO}_4$  a po malých dávkách se rozpouští v destilované vodě. Roztok se odlévá do odměrného válce, ve kterém se poté doplní destilovanou vodou na objem 1 l. Připravený roztok se přelije do tmavé zábrusové láhve.

##### *b) Příprava roztoku $(\text{COOH})_2$ o koncentraci $c = 0,05 \text{ mol/l}$*

Připraví se 250 ml roztoku  $(\text{COOH})_2$  o koncentraci  $c = 0,05 \text{ mol/l}$ . Na analytických vahách se diferenčně naváží potřebné množství  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , navážka se převede do odměrné baňky a po rozpuštění, naředění a vytemperování ( $20^\circ\text{C}$ ) se doplní destilovanou vodou po značku. Podle navážky vypočítáme přesnou koncentraci roztoku.

##### *c) Standardizace roztoku $\text{KMnO}_4$ o koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$ . (1. způsob)*

**Postup:** Do titrační baňky se odpipetuje 25 ml odměrného roztoku kyseliny šťavelové (viz b.), přidá se 10 ml roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci  $c = 2 \text{ mol/l}$ , zředí se destilovanou vodou a zahřeje se na teplotu  $80$  až  $90^\circ\text{C}$ . Horký roztok se ihned titruje roztokem  $\text{KMnO}_4$  do vzniku růžového zbarvení. Ze zjištěné spotřeby roztoku  $\text{KMnO}_4$  vypočítáme jeho přesnou látkovou koncentraci.

##### *Standardizace roztoku $\text{KMnO}_4$ o koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$ . (2. způsob)*

**Pomůcky:** Dihydrát kyseliny šťavelové (p.a.), roztok  $\text{KMnO}_4$  přibl. konc.  $0,02 \text{ mol/litr}$ , 2M kys. sírová, titrační baňky (250 ml), odměrný válec (100ml), byreta (50 ml).

**Postup:** Do titrační baňky (250 ml) nasypeme a kvantitativně spláchneme přesně odvážené množství asi 0,19 g kys. šťavelové. Rozpustíme ve 100 až 150 ml dest. vody, přidáme 20 ml zřed. kys. sírové, zahřejeme na  $80$  až  $90^\circ\text{C}$  a ihned za stálého míchání roztokem titrujeme  $\text{KMnO}_4$  až se roztok trvale zbarví růžově. Ze zjištěné spotřeby roztoku  $\text{KMnO}_4$  vypočítáme jeho přesnou koncentraci. Celý postup opakujeme ještě 2krát a určíme průměrnou hodnotu výsledné koncentrace.

#### **Do protokolu uvedeme:**

Mol. hm. dihydrátu kyseliny šťavelové (čínidlo)

Jednotlivé navážky čínidla a jim odpovídající spotřeby roztoku  $\text{KMnO}_4$

Dílčí výpočty koncentrací a výslednou koncentraci roztoku  $\text{KMnO}_4$

#### 2) Příprava odměrného roztoku $(\text{COOH})_2$ o koncentraci $0,005 \text{ mol/l}$ .

Připraví se 250 ml roztoku  $(\text{COOH})_2$  o koncentraci  $0,005 \text{ mol/l}$ . Na analytických vahách se naváží potřebné množství  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , navážka se převede do odměrné baňky a po rozpuštění se doplní destilovanou vodou po značku.

**Poznámka:** Je nutno navážít o něco vyšší hmotnost než je teoretická navážka (5 až 10 %ní přebytek), aby při stanovení zůstala kyselina v přebytku.

Podle navážky vypočítáme přesnou koncentraci roztoku.

#### 3) Příprava a standardizace odměrného roztoku $\text{KMnO}_4$ o koncentraci $0,002 \text{ mol/l}$

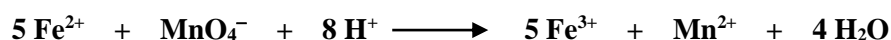
Připraví se 250 ml roztoku  $\text{KMnO}_4$  o koncentraci  $0,002 \text{ mol/l}$ . Roztok se připraví desetinasobným zředěním roztoku  $\text{KMnO}_4$  používaného běžně v manganometrii, tj. o koncentraci  $c = 0,02 \text{ mol/l}$ .

**Standardizace roztoku** se provádí tak, že do titrační baňky se odpipetuje 25 ml odměrného roztoku kyseliny šťavelové ( $c=0,005 \text{ M}$ ), přidá se 10 ml roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c = 2 \text{ mol/l}$ , roztok se zředí destilovanou vodou a zahřeje se na teplotu  $80$  až  $90^\circ\text{C}$ . Horký roztok se titruje odměrným roztokem  $\text{KMnO}_4$  do vzniku růžového zbarvení.

## Laboratorní úlohy z manganometrie

### Úloha 1: Manganometrické stanovení $Fe^{2+}$

**Princip:** Odměrné činidlo, fialový roztok  $KMnO_4$ , se v kyselém prostředí kvantitativně redukuje na bezbarvý roztok iontů  $Mn^{2+}$ . Děj znázorňuje iontová rovnice



**Pomůcky:** 2 M roztok  $H_2SO_4$ , 0,02 M  $KMnO_4$  (odměrný roztok), vzorek  $Fe^{2+}$  soli (viz př. 1, cvič. z manganometrie – níže), kádinky, odměrná baňka (100 ml), titrační baňky, pipeta, byreta, tyčinka.

**Postup:** Navážku příslušné železnaté soli, odpovídající teoretické spotřebě asi 25 ml odměrného roztoku  $KMnO_4$ , odvážíme na analytických váhách, spláchneme studenou vodou do asi 20 ml kyseliny sírové (2 M) a ihned titrujeme 0,02 M  $KMnO_4$ , až se roztok právě růžově zabarví.

**Úkol:** Vypočítáme procentový hmotnostní obsah železa ve vzorku.

### Úloha 2: Manganometrické stanovení $Fe^{2+}$

a) v přípravku *Ferronat retard* (léčivo antianemikum).

**Princip:** viz úloha 1.

**Pomůcky:** Ferronat retard (léčivo s obsahem železa), 6 % roztok  $H_2SO_4$ , 0,02 M  $KMnO_4$ , kádinky, odměrná baňka (100 ml), titrační baňky, pipeta, byreta, tyčinka, sklíčko.

**Postup:** 3 nebo 4 tablety zkoumané látky zahříváme v kádince s 25 ml 6% kyseliny sírové. Po změknutí rozmělníme tyčinkou. Tyčinku opláchneme malým množstvím dest. vody, kádinku přikryjeme sklíčkem a asi 5 minut mírně povaříme. Sklíčko opláchneme, suspenzi přefiltrujeme do 100 ml odměrné baňky a propláchneme na filtru horkou vodou. Roztok v odměrné baňce ochladíme, doplníme dest. vodou po rysku a dobře promícháme.

Do titrační baňky odměříme přesně 20 nebo 25 ml zkoumaného roztoku, zředíme vodou asi na 100 ml roztoku (tj. přidáme asi 75 ml vody) a titrujeme roztokem  $KMnO_4$  známé koncentrace až do trvalého růžového zbarvení (trvá déle než 10 sekund). Stanovení provádíme celkem 3krát a z průměrné spotřeby vypočítáme hmotnost železa v 1 tabletě. Výsledek porovnáme s údajem na obalu vzorku.

**Úlohy:** Uvést v protokolu:

- počet tablet pro stanovení
- spotřeba odměrného roztoku (v ml) – dílčí a průměrná
- koncentrace odměrného roztoku (činidla)
- mol. hm.  $Fe^{2+}$  (sledov. složka)
- $m_{ss}$  v 20 resp. 25 ml roztoku stanovené složky  $\equiv m_1$
- $m_{ss}$  v 100 ml roztoku stanovené složky  $\equiv m_2$
- $m_{ss}$  v 1 tabletě vzorku (léčiva)  $\equiv m_t$

b) v přípravku *Aktiferrin - měkké tobolky* (léčivo antianemikum).

**Princip:** viz úloha 1.

**Pomůcky:** Aktiferrin - měkké tobolky, 6 % roztok  $H_2SO_4$ , 0,01 M  $KMnO_4$ , kádinky, odměrná baňka (100 ml), titrační baňky, pipeta, byreta, tyčinka, sklíčko.

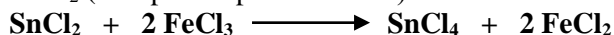
**Postup:** jako v bodě 1a). K titraci odpipetujeme ze zásobního roztoku přesně 25,00 nebo 30,00 ml a titrujeme přímo 0,01 odměrným roztokem manganistanu do trvale fialového zbarvení.

**Úlohy:** Uvést v protokolu:

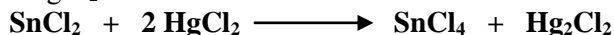
- počet tablet pro stanovení
- spotřeba odměrného roztoku (v ml) – dílčí a průměrná
- koncentrace odměrného roztoku (činidla)
- mol. hm.  $Fe^{2+}$  (sledov. složka)
- $m_{ss}$  v 20 resp. 25 ml roztoku stanovené složky  $\equiv m_1$
- $m_{ss}$  v 100 ml roztoku stanovené složky  $\equiv m_2$
- $m_{ss}$  v 1 tabletě vzorku (léčiva)  $\equiv m_t$

### Úloha 3: Manganometrické stanovení železa v $FeCl_3$ metodou podle Reinhardt-Zimmermanna

**Princip :** Před vlastním stanovením je nutné zredukovat ionty  $Fe^{3+}$  na  $Fe^{2+}$ . Redukce se provádí roztokem  $SnCl_2$  (za tepla a v prostředí  $HCl$ ).



Pro zajištění kvantitativní redukce je třeba přidat malý nadbytek  $SnCl_2$ . Přebytečný  $SnCl_2$  se odstraní přidáním  $HgCl_2$ .



Reakcí vzniklý  $FeCl_2$  se titruje odměrným roztokem  $KMnO_4$  v prostředí  $H_2SO_4$ .



Titruje se do vzniku růžového zbarvení první nadbytečnou kapkou odměrného roztoku  $KMnO_4$ . Titrace se provádí v přítomnosti Reinhardt – Zimmermannova roztoku (směs  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  a  $MnSO_4$ ). Kyselina sírová zajišťuje kyselé prostředí pro titraci. Kyselina fosforečná váže reakcí vznikající  $Fe^{3+}$  ionty, které by svým zbarvením znesnadňovaly indikaci, do bezbarvého komplexu. Síran manganatý působí jako katalyzátor (reakce je autokatalytická). Společným působením zabraňují tyto látky nežádoucí oxidaci v roztoku přítomných iontů  $Cl^-$  manganistanem na  $Cl_2$ .

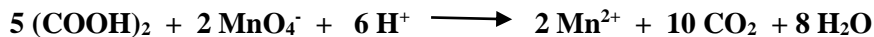
**Postup :** Do 800 ml kádinky se odpipetuje 10 ml vzorku, přidá se 10 ml roztoku  $HCl$  (1:1) a roztok se zahřeje. K horkému roztoku se přidává po kapkách (z pomocné byrety) roztok  $SnCl_2$ , až se žlutý roztok právě odbarví. Přidá se navíc 1 kapka  $SnCl_2$ , aby byla zajištěna kvantitativní redukce. Roztok se zředí 100 ml destilované vody předem obarvené manganistanem (z byrety) do slabě růžového odstínu. Odměrným válečkem se přidá 10 ml za studena nasyceného roztoku  $HgCl_2$ . Smí vzniknout jen slabý šedý zákal. Roztok se zředí 500 ml destilované vody obarvené manganistanem, válečkem se přidá 10 ml Reinhardt-Zimmermannova roztoku a titruje se roztokem  $KMnO_4$  za míchání tyčinkou do vzniku prvního růžového zbarvení.

**Úkol :** Stanovte obsah  $Fe$  v kapalném vzorku v g/l.

### Úloha 4: Manganometrické stanovení CHSK (chemická spotřeba kyslíku) podle Kubela

**Princip :** Chemická spotřeba kyslíku (tzv. oxidovatelnost) je definována jako množství kyslíku, které se za přesně definovaných podmínek spotřebuje na oxidaci látek obsažených ve vodě silným oxidačním činidlem. Na základě stanovené hodnoty CHSK je možné usuzovat na celkový obsah organických látek ve vodě a tedy na její znečištění. Stanovení CHSK je součástí každého rozboru všech typů vod. CHSK se udává jako hmotnost kyslíku, která je ekvivalentní spotřebě oxidačního činidla na 1 litr vody v mg/l  $O_2$ .

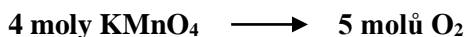
Ke zjištění CHSK se používají dvě metody. Jedna využívá jako oxidační činidlo  $KMnO_4$ . Jedná se o tzv. Kubelovu metodu. Oxidace probíhá v přebytku manganistanu v prostředí zředěné  $H_2SO_4$  během desetiminutového varu. Úbytek manganistanu se zjistí tak, že se po ukončení oxidace přidá známý přebytek standardního roztoku  $(COOH)_2$  a nespotřebovaná kyselina šťavelová se retitruje roztokem  $KMnO_4$ .



Souběžně se stanovením se provádí slepá zkouška, pro kterou se odměří stejný objem destilované vody. Rozdíl spotřeby manganistanu při titraci vzorku a při titraci slepého vzorku odpovídá množství manganistanu, který se spotřeboval na oxidaci org. látek ve vodě. Obsah kyslíku ekvivalentního spotřebovanému  $KMnO_4$  se odvodí na základě rovnice



ze které vyplývá, že



Kubelova metoda se používá pro pitné vody. Hodnota stanovená touto metodou se označuje jako  $CHSK_{Mn}$ .

$CHSK$  u odpadních vod se stanovuje bichromatometricky. Oxidace probíhá ve známém přebytku dichromanu draselného v silně kyselém prostředí během dvouhodinového varu za přítomnosti katalyzátoru  $Ag^+$ . Nespotřebovaný  $K_2Cr_2O_7$  se stanoví titrací roztokem železnaté soli na indikátor ferroin. Hodnota stanovená touto metodou se označuje jako  $CHSK_{Cr}$ . Tato metoda poskytuje vyšší výsledky než manganistanová.

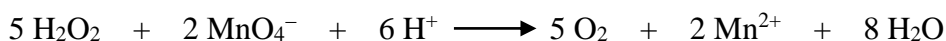
**Postup:** Do Erlenmayerovy baňky se odpipetuje 25 ml vzorku vody a zředí se 75 ml destilované vody. Přidá se 5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) a pipetou se přidá 30 ml odměrného roztoku KMnO<sub>4</sub>. Přidá se několik varných kuliček. Na baňku se nasadí nálevka s krátkým stonkem, roztok se přivede k varu a vaří se 10 minut (za občasného promíchání). K horkému roztoku se pipetou přidá 30 ml roztoku (COOH)<sub>2</sub> a odbarvený roztok se ještě horký titruje odměrným roztokem KMnO<sub>4</sub> do vzniku prvního růžového zbarvení.

Stejným způsobem se provede slepá zkouška, pro kterou se místo vzorku vody odebere stejný podíl destilované vody.

**Úkol :** Stanovte CHSK<sub>Mn</sub> vody v mg/l O<sub>2</sub>.

### **Úloha 5: Manganometrické stanovení peroxidu vodíku (provedení 1)**

**Princip:** Reakce probíhá podle rovnice



Titrace probíhá v kyselém prostředí, ekvivalentní bod je indikován trvalým růžovým zbarvením roztoku. Reakce je autokatalytická a autoindikační.

**Pomůcky:** vzorek (roztok peroxidu vodíku), roztok KMnO<sub>4</sub> přesné konc. (asi 0,02 mol/litr), zřed. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, titrační baňky (100 ml), odměrná baňka (100 ml), byreta (50 ml), pipeta (10 ml).

**Postup:** 10 ml přibližně 10%-ního roztoku vzorku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) odměříme do váženky a přesně zvážíme. Kvantitativně spláchneme do odměrné baňky (100 ml) a doplníme po rysku destilovanou vodou. Dobře promícháme!!! K jednotlivým titracím odpipetujeme vždy 10 ml roztoku, přidáme 10 až 20ml zředěné kyseliny sírové (cca 2M) a za stálého protřepávání titrujeme odměrným roztokem KMnO<sub>4</sub> do trvalého růžového zbarvení. Titraci provedeme celkem 3krát.

Pozor: Prvních několik kapek činidla se odbarvuje pomalu. Odbarvení lze urychlit mírným zahřátím roztoku v titrační baňce.

**Do protokolu uveďte:**

Hmotnost navážky peroxidu vodíku

Přesnou koncentraci odměrného roztoku KMnO<sub>4</sub>

Spotřebu odměrného roztoku při jednotlivých titracích a průměrnou spotřebu (v ml)

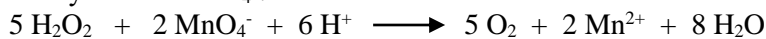
Hmotnost H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, která zreaguje s 1 ml odměrného roztoku (výpočet z rovnice)

Hmotnost H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, která je obsažena v navážce

Procentovou koncentraci zkoumaného vzorku.

### **Úloha 6: Manganometrické stanovení peroxidu vodíku (provedení 2)**

**Princip:** Stanovení spočívá v přímé titraci vzorku peroxidu roztokem KMnO<sub>4</sub> v prostředí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a za přítomnosti katalyzátoru MnSO<sub>4</sub>:



Titruje se do prvního růžového zbarvení.

**Postup :** Zásobní roztok vzorku se připraví odpipetováním 25 ml vzorku a doplněním a promísením v 250 ml odměrné baňce. Do titrační baňky se odpipetuje 25 ml zásobního roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, přidá se 30 ml roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) a 1 kapka 10%-ního roztoku MnSO<sub>4</sub> a titruje se roztokem KMnO<sub>4</sub> do prvního růžového zbarvení roztoku.

**Chemikálie:** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), KMnO<sub>4</sub> (0,02 mol/l)

**Úkol :** Vypočítejte obsah H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v kapalném vzorku v g/l.

Příklady z manganometrie:

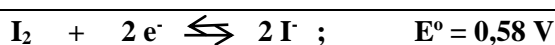
1. Vypočítejte hmotnost iontů  $\text{Fe}^{2+}$  (v mg), která při reakci odpovídá 25,00 ml odměrného roztoku  $\text{KMnO}_4$  o konc.  $c = 0,0200 \text{ mol/dm}^3$ . (140 mg)
2. Vypočítejte přibližnou navážku solí železnatých při jejich stanovení 0,0200 M odměrným roztokem  $\text{KMnO}_4$  za předpokladů uvedených v př. 1, tj. hmotnost iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a spotřeba roztoku  $\text{KMnO}_4$ . Jedná se o tyto sloučeniny: bezvodý síran železnatý  $\text{FeSO}_4$ , zelená skalice  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Mohrova sůl  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (40mg, 700 mg, 1000 mg).

## Jodometrie

### 1. Úvod

Je odměrná oxidimetrická metoda založená na snadné redukci jodu na jodidový anion a naopak na snadné oxidaci jodidového aniontu na jod.

Reakce

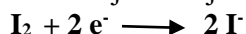


je vratná a směr jejího průběhu závisí pouze na podmínkách a na síle redukčního a oxidačního činidla.

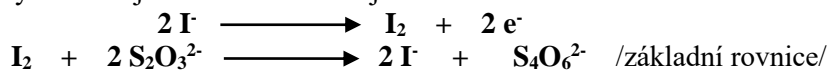
Jodometrická stanovení mohou probíhat buď

- a) přímou titrací stanovené látky odměrným roztokem jodu, nebo
- b) reakcí stanovené látky s nadbytkem KI a titrací vyloučeného jodu odměrným roztokem thiosíranu sodného  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Přímou titrací odměrným roztokem jodu stanovíme především ty látky, které se jodem oxidují, tj. mají  $E^\circ$  nižší než je  $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)$ . Jsou to hlavně sloučeniny  $\text{As}^{\text{III}}$  a  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , z organických látek např. formaldehyd. Základní reakcí je redukce jodu na jodid



Titrací thiosíranem sodným stanovíme látky, které mají  $E^\circ$  vyšší než je  $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)$ , tj. mají schopnost oxidovat jodidy na jod. Postupujeme tak, že je necháme reagovat s nadbytkem KI a množství uvolněného volného jodu stanovíme titrací odměrným roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , který se oxiduje na tetrathionan sodný. Probíhající reakce znázorňují rovnice



Z výše uvedených rovnic je zřejmé, že počet molů jodidu je stejný jako počet molů thiosíranu

Zjistíme tak množství jodidu potřebné k redukci dané ss. Indikátorem obou stanovení je škrobový maz.

Titrací thiosíranem lze stanovit např. volné halogeny (chlor, brom), bromidy, jodidy, manganistany, chromany a dichromany, peroxid vodíku a další.

### 2. Základní roztoky odměrné roztoky v jodometrii.

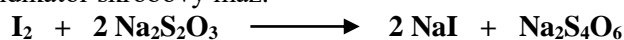
Odměrné roztoky v jodometrii jsou

- A) roztok jodu o  $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  a
- B) roztok thiosíranu sodného o  $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

#### Příprava odměrného 0,05 M roztoku $\text{I}_2$ a jeho standardizace

**Princip:** Odměrný roztok  $\text{I}_2$  se připravuje o přibližné koncentraci. Roztok uvolňuje dýmy  $\text{I}_2$ , proto je nutné jeho koncentraci často kontrolovat. Jod je špatně rozpustný ve vodě, dobře se však rozpouští v roztoku KI, proto se připravuje roztok  $\text{I}_2$  v KI.

Přesná koncentrace připraveného roztoku se stanoví na odměrný roztok  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o známé koncentraci a na indikátor škrobový maz.



**Úkol:** Připravte 500 ml roztoku  $\text{I}_2$  o přibližné koncentraci 0,05 mol/l a stanovte jeho přesnou koncentraci.

## **Postup:**

### **1) Příprava roztoku jodu**

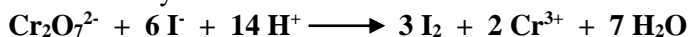
Vypočítané množství  $I_2$  se naváží na předvážkách a převede se do třecí misky, kde se společně s 10 g KI a několika kapkami vody tloučkem rozetře. Přidává se destilovaná voda a rozpuštěný podíl se odlévá do odměrné baňky, kde se poté doplní na objem 500 ml.

### **2) Standardizace roztoku jodu**

Do 500 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky se odměří 200 ml destilované vody, do které se odpipetuje 25 ml roztoku  $I_2$ . Přidá se 10 ml HCl (1:1) a hnědý zbarvený roztok se titruje odměrným roztokem  $Na_2S_2O_3$  do žlutého zbarvení a po přidávku 5 ml škrobového mazu (ŠM) do odbarvení.

### **Příprava 0,1 M roztoku $Na_2S_2O_3$ a jeho standardizace.**

**Princip :**  $Na_2S_2O_3$  nepatří mezi základní látky. V roztoku je nestálý a rozkládá se vlivem kyselé reakce  $CO_2$  absorbovaného ze vzduchu ( $H_2S_2O_3 \longrightarrow SO_2 + S + H_2O$ ). Pro stabilizaci připraveného roztoku se přidává zásada -  $Na_2CO_3$ . Koncentrace roztoku se stanoví po čtrnáctidenním stání. Standardizace se provádí na základní látku  $K_2Cr_2O_7$  nepřímou metodou. K roztoku  $K_2Cr_2O_7$  se přidá KI a roztok se okyslí. Proběhne reakce:



Uvolněný  $I_2$ , jehož množství je ekvivalentní množství  $K_2Cr_2O_7$ , se titruje odměrným roztokem  $Na_2S_2O_3$  na indikátor škrobový maz :



Titruje se do odbarvení škrobový maz (roztok zůstane modrozelený přítomností  $Cr^{3+}$  soli).

**Úkol:** Připravte 1 l odměrného roztoku  $Na_2S_2O_3$  o koncentraci cca 0,1 mol/l a stanovte jeho přesnou koncentraci.

**Chemikálie:** pevný  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  p.a., roztok  $K_2Cr_2O_7$  o  $c=1/60$  mol/l, HCl 2 mol/l,  $Na_2CO_3$  pevný.,

### **1) Příprava odměrného roztoku $Na_2S_2O_3$**

Připraví se 1000 ml roztoku  $Na_2S_2O_3$  o koncentraci 0,1 mol/l. Potřebné množství  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  se naváží na předvážkách, rozpustí se v kádince v destilované vodě a doplní se v odměrném válci. Pro stabilizaci roztoku se přidá 0,5 g  $Na_2CO_3$ .

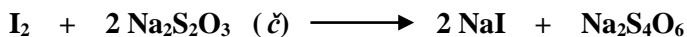
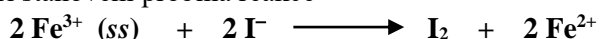
### **2) Standardizace roztoku $Na_2S_2O_3$**

Do 500 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky se odpipetuje 25,00 ml roztoku  $K_2Cr_2O_7$ , zředí se přibližně stejným objemem destilované vody, přidají se 2 g KI a po jeho rozpuštění se roztok okyslí 5 ml roztoku HCl (1:5). Baňka se ihned uzavře zátkou a nechá se stát 5 minut na tmavém místě. Po této době je již jod kvantitativně vyloučen. Stěny i zátky baňky se opláchnou destilovanou vodou, roztok se zředí asi 200 ml destilované vody a titruje se odměrným roztokem  $Na_2S_2O_3$  do žlutého zbarvení a po přidávku 15 ml škrobového mazu do odbarvení. Ze získaných údajů vypočítáme přesnou koncentraci roztoku thiosíranu sodného.

## **Laboratorní úlohy z jodometrie**

**Úloha 1. Stanovení  $Fe^{3+}$  jodometricky** (titrace thiosíranem sodným  $Na_2S_2O_3$ ).

**Princip:** Při stanovení probíhá reakce



Vyloučený jod titrujeme odměrným roztokem 0,1 M  $Na_2S_2O_3$ \* na škrobový maz (indikátor). Množství vyloučeného jodu je ekvivalentní zreagovanému množství iontů železitých  $Fe^{3+}$ .

**Postup:** V uzátkované baňce (250 ml) rozpustíme přesnou navážku vzorku\*\* ve 20 až 30 ml dest. vody, okyselíme 4 až 6 ml 4 M HCl a přidáme 2 g čistého jodidu draselného KI. Promícháme a necháme stát ve stole cca 10 min. Pak titrujeme 0,1 M  $Na_2S_2O_3$  nejdříve bez indikátoru až zreaguje větší množství jodu ( roztok se postupně mění z tmavého na světle hnědý). Pak přidáme několik kapek škrobového mazu a dotitrujeme do odbarvení modrého zbarvení. Spotřebu odměrného roztoku odečteme a zapíšeme. Celé stanovení provedeme celkem 3krát a vypočítáme průměrnou hodnotu procentového výsledku.

\* odměrný roztok připravíme přesným odvážením  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  a rozpuštěním ve vodě.

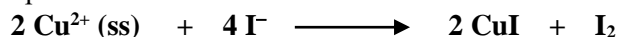
\*\* pro  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  je navážka asi 0,7 g, pro  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  je navážka asi 1 gram.

Do protokolu uveďte a vypočítejte:

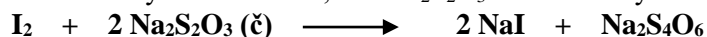
- navážky vzorku pro jednotlivá stanovení
- odpovídající spotřeby odměrného roztoku
- hmotnost  $\text{Fe}^{3+}$  odpovídající 1 ml odměrného roztoku dané koncentrace
- hmotnosti  $\text{Fe}^{3+}$  v jednotlivých navážkách a vyjádření v %
- procentový výsledek porovnejte s teoretickou hodnotou (% obsah Fe v  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  je 22,14 %, v  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  je 13,82 %).

**Úloha 2: Stanovení  $\text{Cu}^{2+}$  v modré skalici jodometricky** (titrace thiosíranem sodným  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

**Princip:** Při stanovení probíhá reakce



Množství vyloučeného jodu je ekvivalentní zreagovanému množství iontů měďnatých  $\text{Cu}^{2+}$ . Vyloučený jod titrujeme odměrným roztokem 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ \* na škrobový maz (indikátor).



**Postup:** Odvážíme přesně tolik  $\text{Cu}^{2+}$  soli, které neobsahuje více než 0,15 g  $\text{Cu}^{2+}$ , tj. asi 0,5 g modré skalice  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . K tomuto množství v baňce (250 ml) přidáme 3 – 5 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , asi 10 ml dest. vody a 2 g pevného KI. Po rozpuštění a naředění vodou na celkový objem asi 100 ml titrujeme ihned odměrným roztokem 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  až roztok zesvětlá. Pak přidáme asi 5 ml škrobového mazu a dotitrujeme za stálého protřepávání do odbarvení roztoku. Spotřebu odměrného roztoku odečteme a zapíšeme. Celé stanovení provedeme celkem 3krát a vypočítáme průměrnou hodnotu procentového výsledku.

\*odměrný roztok připravíme přesným odvážením  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  a rozpuštěním ve vodě.

Do protokolu uveďte a vypočítejte:

Navážky vzorku pro jednotlivá stanovení.

Odpovídající spotřeby odměrného roztoku.

Hmotnost  $\text{Cu}^{2+}$  odpovídající 1 ml odměrného roztoku dané koncentrace.

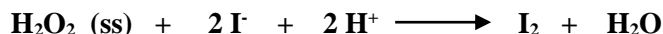
Hmotnosti  $\text{Cu}^{2+}$  v jednotlivých navážkách a vyjádření v %.

Procentový výsledek porovnejte s teoretickou hodnotou (% obsah Cu v modré skalici je 25,44 %).

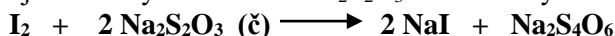
**Úloha 3: Jodometrické stanovení  $\text{H}_2\text{O}_2$**  (titrace thiosíranem sodným  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

*a) v kyselém prostředí*

**Princip :** Jedná se o nepřímé jodometrické stanovení. Peroxid vodíku oxiduje v kyselém prostředí KI na  $\text{I}_2$ .



Jako katalyzátor se používá  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Látkové množství uvolněného  $\text{I}_2$  je ekvivalentní množství  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uvolněný jod se titruje odměrným roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na škrobový maz.



**Postup :**

Pro obě stanovení se připraví zásobní roztok zvážením 25 ml vzorku na analytických váhách a doplněním vytemperovanou vodou (20°C) v 250 ml odměrné baňce.

Do 500 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky se odpipetuje 25 ml zásobního roztoku vzorku, přidá se 200 ml 1 %ního roztoku KI, okyselí se 30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) a přidá se 1 ml roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Baňka se zazátkuje a nechá se 5 minut stát na temném místě. Pak se zátka i stěny opláchnou destilovanou vodou a jod se titruje roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  do žlutého zbarvení a po přidávku 5 ml ŠM do odbarvení.

*b) v zásaditém prostředí*

**Princip:** Jedná se o zpětnou titraci.  $\text{H}_2\text{O}_2$  je oxidován roztokem  $\text{I}_2$  v zásaditém prostředí.  $\text{I}_2$  v zásaditém prostředí disproportionuje na jodnan a jodid

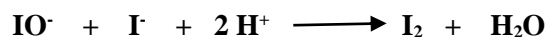


Vzniklý jodnan je silným oxidačním činidlem a oxiduje  $\text{H}_2\text{O}_2$  na  $\text{O}_2$ .

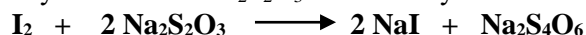


Uvolněný  $\text{O}_2$  by mohl oxidovat  $\text{I}^-$  na  $\text{I}_2$ , proto se z roztoku odstraní povarením. Část jodnanu, která nezreagovala, se okyselením roztoku převede opět na  $\text{I}_2$ .





Uvolněný jod se titruje odměrným roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na škrobový maz.



**Postup :**

Do 500 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky se odpipetuje 10 ml zásobního roztoku vzorku, odpipetuje se 50 ml roztoku  $\text{I}_2$  a válečkem se přidá 10 ml roztoku  $\text{NaOH}$  o  $c = 4 \text{ mol/l}$ . Po 5 minutách stání se odměrný roztok mírně zahřeje pro odstranění  $\text{O}_2$ . Roztok se důkladně ochladí, okyselí se 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c = 2 \text{ mol/l}$  a uvolněný jod se titruje roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  do žlutého zbarvení a po přidavku 5 ml ŠM do odbarvení.

**Úkol :** Stanovte obsah  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve vzorku v g/l jodometricky dvěma způsoby :

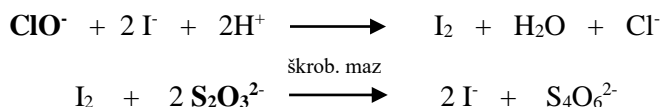
- v kyselém prostředí
- v zásaditém prostředí

**Úloha 4: Jodometrické stanovení chlornanu v přípravku Savo**

**Chemikálie:** Savo, standardní odměrný roztok 0,1 M thiosíranu sodného, 5 M roztok kyseliny chlorovodíkové, pevný KI, roztok škrobu, destilovaná voda.

**Pomůcky:** 50 ml odměrná baňka, 50 ml byreta, 10 ml pipeta, 3 titrační baňky, nálevka, stříčka s destilovanou vodou, 100 ml kádinka, filtrační papír.

**Princip:** chlornany mají oxidační účinky, proto mohou oxidovat jodid draselný na jod. Ten se zpětně stanoví odměrným roztokem thiosíranu sodného. Z jeho spotřeby lze dále vypočítat obsah chlornanu ve vzorku. Při stanovení probíhají následující reakce ( iontově)

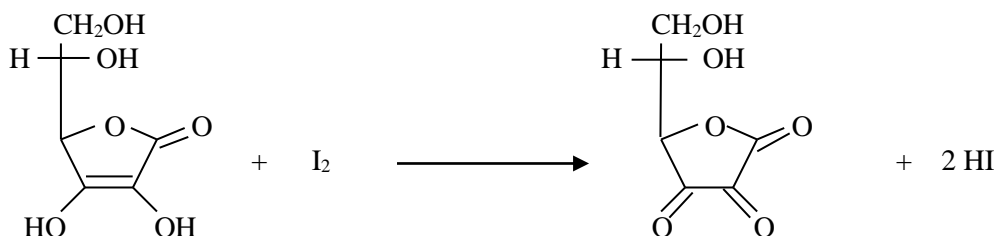


**Postup:** Do 50 ml odměrné baňky odpipetujte 10,00 ml Sava a doplňte destilovanou vodou po rysku. Z tohoto zásobního roztoku odpipetujte 10,00 ml do titrační baňky, zřed'te vodou na přibližně 50 ml a přidejte 1 g pevného jodidu draselného. Roztok okyselte 10 ml 5 M  $\text{HCl}$ , dobře promíchejte a titrujte standardním roztokem 0,1 M thiosíranu sodného až do slabě žlutého zbarvení. Pak přidejte 1 – 2 ml roztoku škrobu a titrujte do odbarvení. Stanovení proveďte třikrát.

**Úkoly:** Vypočítejte obsah chlornanu sodného v přípravku Savo v hmotnostních procentech (jeho hustotu uvažujte  $1,05 \text{ g/cm}^3$ ) a porovnejte s údajem uváděným výrobcem.

**Úloha č. 5. Stanovení kyseliny L-askorbové v tabletě Celaskonu\_ ( přímá jodometrie)**

**Princip:** Kyselinu L-askorbovou neboli vitamín C ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) lze v kyselém prostředí stechiometricky oxidovat jódem na kyselinu dehydroaskorbovou \_( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ), přičemž jedna molekula kyseliny askorbové reaguje právě s jednou molekulou jodu.



Vzorek kyseliny askorbové lze přímo titrovat odměrným roztokem jodu. Před koncem titrace může tato reakce probíhat pomalu, a proto je nutné v okolí ekvivalentního bodu titrovaný roztok opatrně a důkladně promíchávat krouživými pohyby titrační baňky a tím podpořit reakci. Indikátorem je roztok škrobu (škrobový maz), který svým zbarvením indikuje konec reakce.

**Pomůcky:** byreta 25 ml, nedělená pipeta 10 ml, odměrný válec 10 ml, 50 ml odměrný válec, titrační baňka 250 ml, malá nálevka, kádinka 150 ml (3x), kádinka 50 ml (3x), destilovaná voda

**Chemikálie:** 3 tablety Celaskonu, 0,05 M roztok jodu v 0,15 M roztoku KI, 0,4 % roztok škrobu, 0,05 M kys. sírová.

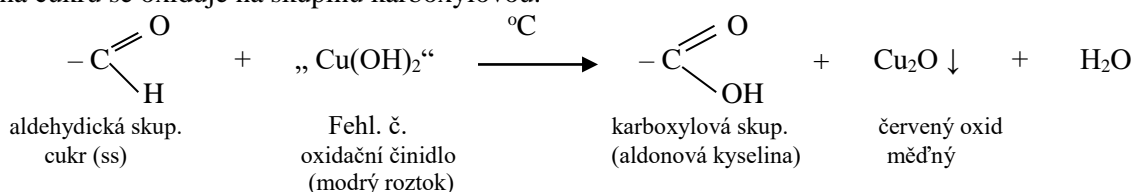
**Postup:** Každou tabletu Celaskonu vložíme do 50 ml kádinky s 10 ml vody a ponecháme ji rozpadnout se macerací ve vodě. Poté rozpadlou tabletu i s vodou kvantitativně převedeme do titrační baňky, přičemž kádinku dobře vypláchneme destilovanou vodou, aby byl všechen vzorek dokonale převeden do titrační baňky.

Do titrační baňky přidáme 5 ml 0,05 M kys. sírové a 3 ml roztoku škrobu. Jemně zakalený roztok, který obsahuje nerozpustná, avšak dobře suspendovaná plnidla tablety, titrujeme odměrným roztokem jodu do modrého popřípadě hnědého zbarvení indikujícího konec titrace. Titraci proveďte celkem třikrát.

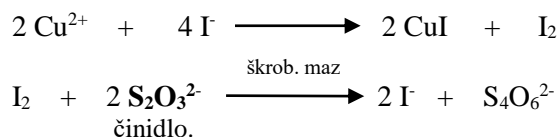
**Úkol:** ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte obsah vitamínu C v mg v analyzovaných tabletách Celaskonu. ( $M_r(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12$ ).

### Úloha č. 5. Odměrné stanovení redukcí cukrů.

Princip: Analyzovaný cukr se v neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí a za varu oxiduje Fehlingovým činidlem (komplexní  $\text{Cu}^{2+}$  sůl) na příslušnou aldonovou kyselinu. Při reakci se modrý roztok Fehlingova činidla redukuje na cihlově červenou sraženinu oxidu měďného  $\text{Cu}_2\text{O}$ , aldehydická skupina cukru se oxiduje na skupinu karboxylovou.



Protože Fehlingovo činidlo je v nadbytku, stanovíme nezreagovanou část Fehl. roztoku (ionty  $\text{Cu}^{2+}$ ) jodometricky titrací thiosíranem sodným (činidlo, odměrný roztok)



**Pomůcky:** Erlenmayerova nebo titrační baňka (250 nebo 300 ml), Fehlingův roztok, kahan, odměrný roztok  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  o konc. asi 0,1 mol/l, 25%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , škrobový maz.

**Postup:** Z pevného vzorku odvážíme takové množství, aby obsah analyzovaného cukru nebyl menší než 10 mg a větší než 90 mg (např. pro glukosu – 1,3 g glukosy), rozpustíme v destilované vodě a doplníme v odměrné baňce na 250 ml roztoku, z něhož odpipetujeme k analýze 10 ml.

Do baňky (250 – 300 ml) odpipetujeme 10 ml Fehl. r. I a 10 ml Fehl. r. II, přidáme vzorek a doplníme vodou na objem asi 50 ml. Baňku zahříváme zvolna tak, aby se začal obsah vařit během 3 minut a vaříme přesně 2 minuty. (Pozor! – roztok se nesmí odbarvit). Pak baňku ihned ochladíme ve studené vodě, přidáme roztok asi 3 g KI (odvážíme přesně na anal. váhách) v 10 ml vody a okyselíme 10 ml zř.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 6). Za stálého protřepávání ihned titrujeme odměrným roztokem 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  až hnědá tekutina zežlutne. Pak přidáme 10 ml škrobového mazu a dotitrujeme do krémově žlutého odstínu, který je stálý po dobu 1 – 2 min.

Stejným způsobem (paralelně) provádíme slepý pokus (bez cukru).

Rozdíl spotřeby odměrného roztoku thiosíranu při slepé zkoušce a samotném stanovení odpovídá množství  $\text{Cu}^{2+}$ , které se při reakci zredukovalo. Množství stanoveného cukru pak odečítáme z tabulky (Schoorlova tabulka) a je rovno odpovídající spotřebě thiosíranu.

Poznámka 1: Celkový (výsledný) obsah cukru je dán násobkem zředění.

Poznámka 2: při analýze disacharidů je třeba cukr nejdříve invertovat (hydrolyzovat na monosachridy) kyselinou chlorovodíkovou při teplotě asi 70° C.

## Schoorlova tabulka

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 M /ml/	Glukosa /mg/	Fruktosa /mg/	Sacharosa /mg/	Laktosa /mg/	Maltosa /mg/
1	3,2	3,2	3,1	4,6	5,0
2	6,3	6,4	6,2	9,2	10,5
3	9,4	9,7	9,3	13,9	16,0
4	12,6	13,0	12,4	18,6	21,5
5	15,6	16,4	15,6	23,3	27,0
6	19,2	20,0	18,8	28,1	32,5
7	22,4	23,7	22,0	33,0	38,0
8	25,6	27,4	25,2	38,0	43,5
9	28,9	31,1	28,4	43,0	49,0
10	32,3	34,9	31,7	48,0	55,0
11	35,7	38,7	35,0	53,0	60,5
12	39,0	42,4	38,3	58,0	66,0
13	42,4	46,2	41,6	63,0	72,0
14	45,8	50,0	44,9	68,0	78,0
15	49,3	53,7	48,2	73,0	83,5
16	52,8	57,5	51,6	78,0	89,0
17	56,3	61,2	55,1	83,0	95,0
18	59,8	65,0	58,7	88,0	101,0
19	63,3	68,7	62,3	93,0	107,0
20	66,9	72,4	65,9	98,0	112,5
21	70,7	76,2	69,6	103,0	118,5
22	74,7	80,1	73,3	108,0	124,5
23	78,5	84,0	77,1	113,0	130,5
24	82,6	87,8	80,9	118,0	136,5
25	86,6	91,7	84,7	123,0	142,5

**Poznámka:** Množství cukru odpovídající desetinám mililitrů vypočítáme interpelací hodnot, které odpovídají celým mililitrům.

**Úkoly:** do protokolu uveďte:

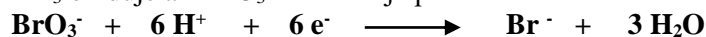
1. navážku a název použitého vzorku (cukru) v zásobním roztoku,
2. konc. činidla  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$  a spotřeba činidla (thiosíranu) ve vlastním pokusu  $V_1$  (ml) a ve slepém pokusu  $V_2$  (ml),
3. rozdíl spotřeby činidla  $V_2 - V_1$  (v ml),
4. hmotnost cukru ( $m'$  v mg) odpovídající rozdílu zjištěných objemů (při vlastním stanovení) činidla (odečteme z tabulky),
5. hmotnost cukru ( $m$  v mg) v původní navážce.

## Ostatní oxido-redukční metody

Mezi ostatní často používané oxidimetrické odměrné metody patří některé další metody jako např. titrace bromičnanem draselným zv. také **bromatometrie**, dichromanem draselným zv. **bichromatometrie** nebo síranem ceričitým, zv. **cerimetrie**.

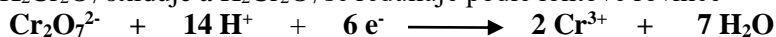
**Bromatometrie** využívá oxidačních schopností  $\text{KBrO}_3$ . Odměrným roztokem je 0,02 M roztok  $\text{KBrO}_3$ . Přímou titrací se dají stanovit např. sloučeniny  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ , hydrazin, dále jednoduché karboxylové kyseliny – mravenčí, šťavelová.

Stanovená látka se  $\text{KBrO}_3$  oxiduje a  $\text{KBrO}_3$  se redukuje podle iontové rovnice



**Bichromatometrie** je založená na oxidačních schopnostech  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  v kyselém prostředí. Odměrným roztokem je 1/60 M roztok  $\text{KBrO}_3$ . Stanovit se dají  $\text{Fe}^{II+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Sn}^{II+}$ , sloučeniny uraničité, titanité, dále jodidy, siřičitany, z organických sloučenin pak např. hydrochinon, methanol, ethanol a další.

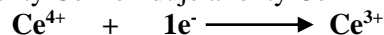
Stanovená látka se  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oxiduje a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se redukuje podle iontové rovnice



Indikátorem při bichromatometrických titracích je hlavně difenylamin nebo jeho některé deriváty. Někdy (např. při stanovení  $\text{Fe}^{2+}$  solí) lze stanovit bod ekvivalence potenciometricky.

**Cerimetrie** je založena na oxidačních schopnostech ceričitých sloučenin. Jako odměrný roztok používá 0,1 M roztok síranu ceričitého  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  nebo síranu ceričitoamonného  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Přímou se dají stanovit sloučeniny  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{1+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , dále jodidy, dusitany, peroxid vodíku a peroxidické sloučeniny, kys. šťavelová, a šťavelany, hydrochinon apod., tj. stejné látky jako u manganometrie.

Stanovená látka se ionty  $\text{Ce}^{4+}$  oxiduje a ionty  $\text{Ce}^{4+}$  se redukují na  $\text{Ce}^{3+}$  podle rovnice



**Titanometrie** patří mezi známější reduktometrická stanovení. Tato metoda je založena na silné redukční schopnosti titanitých solí, zejména chloridu titanitého, které se snadno oxidují na soli titaničité  $\text{Ti}^{4+}$  podle rovnice



Odměrným roztokem jsou 0,05 až 0,1 molární roztoky  $\text{TiCl}_3$ .

Přímou titrací lze stanovit roztoky železité, měďnaté, antimoničné, rtuťnaté, zlatité a další.