

Zakład Chemii Analitycznej
Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej
Wydział Chemii UwB

**Instrukcje wykonania ćwiczeń laboratoryjnych i
opracowania wyników analiz z chemii analitycznej II**

Ćwiczenie 1

Wyznaczenie współmierności kolby i pipety metodą wagową

Kolba miarowa bardzo często używana jest razem z pipetą: roztwór badanej substancji rozcieńcza się w kolbie do ściśle określonej objętości, po czym pobiera pipetą określoną jego część w celu wykonania analizy. Aby obliczyć zawartość oznaczanego składnika w roztworze znajdującym się w kolbie konieczne jest ustalenie dokładnego stosunku objętości kolby do objętości pipety, czyli tzw. współmierności kolby i pipety. Ponieważ gęstość wody zmienia się wraz ze zmianą temperatury, podczas wyznaczania współmierności kolby i pipety należy stosować wodę o stałej temperaturze.

Oznaczenie współmierności jest oznaczeniem bardzo ważnym! Dokładny wynik oznaczenia substancji pomnożony przez źle wyznaczoną współmierność prowadzi do złego wyniku analizy.

Wykonanie ćwiczenia

Pomiar współmierności należy powtórzyć 3 razy (różnica między wynikami ważenia powinna być mniejsza niż 0,05%).

- Wyznaczyć masę wody w kolbie miarowej kalibrowanej na wlew. W tym celu należy:
 - zważyć czystą i suchą kolbę miarową na wadze analitycznej (m_1),
 - napełnić kolbę wodą destylowaną o temperaturze pokojowej (szyjka nad kreską powinna być sucha!) i ponownie zważyć kolbę (m_2),
 - masę wody w kolbie (m_k) obliczyć na podstawie różnicy mas: $m_k = m_2 - m_1$,
 - zapisać wyniki pomiarów w tabeli.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Masa suchej kolby (m_1)	Masa kolby z wodą (m_2)	Różnica mas (m_k)	Średnia różnica mas (m_k)
1.				
2.				
3.				

- Wyznaczyć masę wody w pipecie kalibrowanej na wylew. W tym celu należy:
 - zważyć czyste i suche, zamknięte naczynko wagowe na wadze analitycznej (m_3),
 - odmierzyć do naczynka wagowego za pomocą pipety wodę destylowaną o temperaturze pokojowej, zamknąć naczynko i ponownie zważyć (m_4),
 - masę wody wylanej z pipety (m_p) obliczyć na podstawie różnicy mas: $m_p = m_4 - m_3$

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Masa suchego naczynka wagowego (m_3)	Masa naczynka z wodą (m_4)	Różnica mas (m_p)	Średnia różnica mas (m_p)
1.				
2.				
3.				

Obliczenie współmierności kolby i pipety:

- Współmierność danej kolby i pipety (W) wyznacza się dzieląc średnią masę wody w kolbie (m_k) przez średnią masę wody wylanej z pipety (m_p).

$$W = \frac{m_k}{m_p}$$

Obliczona współmierność:

ALKACYMETRIA

Przyrządzanie i nastawianie miana roztworu HCl (0,1 mol/L) na Na₂CO₃

Należy przygotować roztwór HCl o stężeniu ok. 0,1 mol/L przez rozcieńczenie odpowiedniej ilości stężonego kwasu solnego ($C_p = 35 - 38\%$, $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) w kolbie miarowej o pojemności 1 L. Tak sporządzony roztwór po dokładnym wymieszaniu należy przenieść do czystej butelki.

Miano, czyli dokładne stężenie przygotowanego roztworu kwasu solnego należy wyznaczyć przez zmiareczkowanie roztworu substancji wzorcowej (Na₂CO₃), sporządzonego z odważki tej substancji.

Przygotowanie roztworu substancji wzorcowej

Odważyć w naczynku wagowym na wadze analitycznej odpowiednią odważkę Na₂CO₃, przenieść ją ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 mL i uzupełnić wodą destylowaną do kreski (roztwór dobrze wymieszać). Odważka powinna być taka, aby po pobraniu pipetą porcji roztworu Na₂CO₃ zużywano na jej zmiareczkowanie objętość kwasu solnego równą ok. 0,8 V_{max} biurety (dla biurety o pojemności 50 mL optymalna objętość roztworu wynosi 40 mL). Odważkę tę można wyliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1/2 \cdot 0,8 \cdot V_{\text{max}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot W$$

gdzie:

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - odważka Na₂CO₃ [g],

V_{max} - pojemność biurety (0,05 L),

C_{HCl} - przybliżone stężenie HCl (0,1 mol/L),

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - masa molowa Na₂CO₃ (105,989 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Odważona masa Na₂CO₃

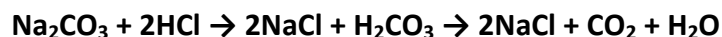
Nastawianie miana roztworu HCl

Do trzech kolbek stożkowych Erlenmayera pobrać pipetą z kolbki miarowej po 20 mL wcześniej przygotowanego roztworu węglanu sodu. Dodać po 40 mL wody destylowanej oraz po dwie krople oranżu metyloвого i miareczkować kwasem solnym do uzyskania barwy cebulkowej (przejściowej między żółtą i czerwoną). Pod koniec miareczkowania roztwór jest nasycony CO₂, który obniża pH roztworu NaCl (pH ok. 4).

W przypadku trudności w ustaleniu końca miareczkowania należy przygotować roztwór **buforu porównawczego** (tzw. świadka miareczkowania), czyli roztworu, którego **pH, objętość, moc jonowa i ilość wskaźnika są takie same jak w roztworze analizowanym w punkcie równoważności (PR)**. Badany roztwór miareczkuje się do momentu zrównania jego zabarwienia z zabarwieniem buforu porównawczego. Wówczas stężenie jonu wodorowego w obu roztworach będzie jednakowe.

W celu przygotowania roztworu buforu porównawczego należy: zmieszać 1,3 mL roztworu CH₃COONa o stężeniu 3 mol/L i 2,8 mL kwasu octowego o stężeniu 6 mol/L, dodać dwie krople oranżu metyloвого i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 100 mL.

Podczas miareczkowania zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Miano roztworu HCl obliczyć z następującego wzoru:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot W}$$

gdzie:

C_{HCl} – stężenie molowe mianowanego roztworu HCl [mol/L],

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – odważka Na_2CO_3 [g],

V_{HCl} – objętość roztworu HCl zużyta w miareczkowaniu [L],

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa molowa Na_2CO_3 (105,989 g/mol),

W – współmierność kolby i pipety,

2 – współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Stężenie HCl (C, mol/L)	Średnie stężenie (C, mol/L)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

ALKACYMETRIA

Przyrządzanie i nastawianie miana roztworu NaOH (0,1 mol/L) na mianowany roztwór HCl

Wodorotlenek sodu jest substancją higroskopijną i łatwo reaguje z ditlenkiem węgla zawartym w powietrzu. Preparaty handlowe NaOH zawsze zawierają dość znaczne ilości Na_2CO_3 oraz wodę. Dlatego nie można przygotować mianowanego roztworu przez odważenie określonej ilości NaOH. Konieczne jest przygotowanie roztworu o zbliżonym stężeniu, a następnie dokładne ustalenie jego miana.

Najczęściej stosowana metoda przygotowania roztworów NaOH niezawierających węglanów opiera się na fakcie, że Na_2CO_3 jest praktycznie nierozpuszczalny w mocno stężonym 50% roztworze NaOH. W roztworze takim po pewnym czasie Na_2CO_3 osadza się na dnie naczynia, a przezroczysty roztwór nad osadem nie zawiera już tej substancji.

Przygotowanie roztworu NaOH wolnego od węglanów

Aby przygotować roztwór NaOH o stężeniu ok. 0,1 mol/L należy ostrożnie pobrać pipetą 6 mL klarownego 50% roztworu NaOH i rozcieńczyć do objętości 1 L w kolbie miarowej świeżo przegotowaną (w celu usunięcia CO_2) wodą destylowaną. Przy pobieraniu roztworu należy uważać, aby nie zmacić osadzonego na dnie Na_2CO_3 . Sporządzony roztwór należy chronić przed dostępem powietrza.

Nastawianie miana roztworu NaOH

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć z biurety po 40 mL mianowanego roztworu HCl, następnie dodać po trzy krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem NaOH do pierwszego pojawienia się barwy żółtej (nie cebulkowej).

Stężenie molowe NaOH obliczyć wg wzoru:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

gdzie:

C_{NaOH} – stężenie molowe mianowanego roztworu NaOH [mol/L],

V_{NaOH} – objętość roztworu NaOH zużyta w miareczkowaniu [L],

C_{HCl} – stężenie molowe mianowanego roztworu HCl [mol/L],

V_{HCl} – objętość mianowanego roztworu HCl wzięta do miareczkowania [L].

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Stężenie NaOH (C, mol/L)	Średnie stężenie (C, mol/L)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Oznaczanie kwasu octowego

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór kwasu octowego o nieznanym stężeniu dopełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobrać trzy porcje roztworu po 20 mL i przenieść do trzech kolb stożkowych, do każdej dodać 5 kropeł 0,1% roztworu fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem NaOH do pojawienia się jasnorożowego zabarwienia, utrzymującego się przez ok. 20 – 30 sekund.

Zawartość CH_3COOH w próbce obliczyć wg wzoru:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot W$$

gdzie:

$m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ - zawartość kwasu octowego w roztworze badanym [g],

V_{NaOH} - objętość roztworu NaOH zużyta w miareczkowaniu [L],

C_{NaOH} - stężenie molowe mianowanego roztworu NaOH [mol/L],

$M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ - masa molowa CH_3COOH (60,053 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

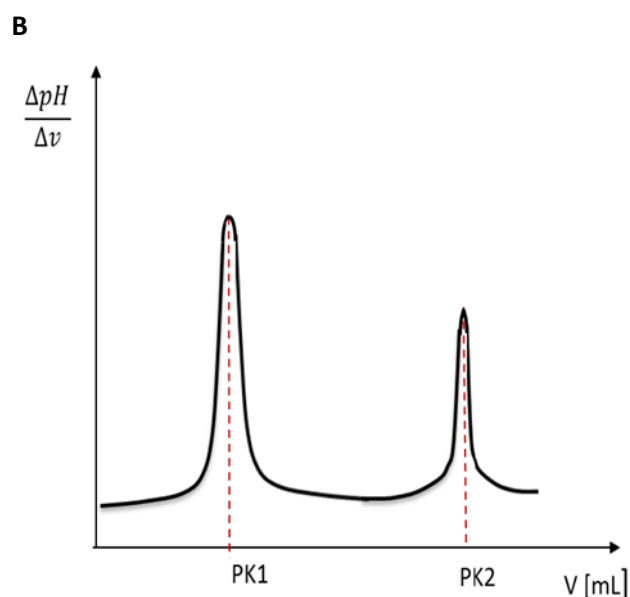
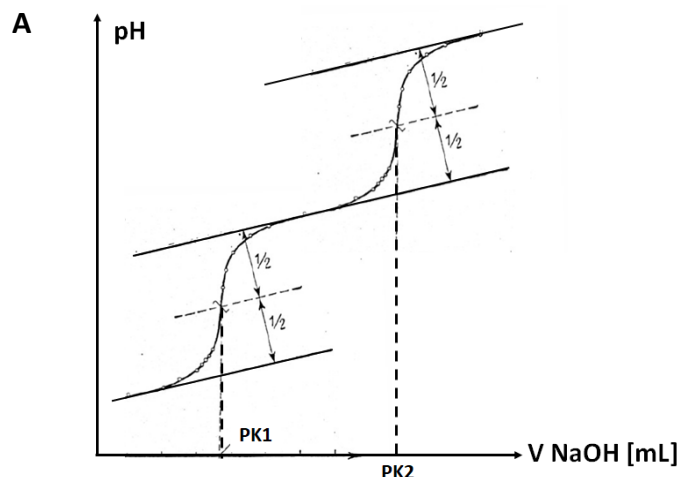
Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Masa kwasu octowego (m, g)	Średnia masa (m, g)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

Oznaczanie kwasu fosforowego(V) w Coca-Coli metodą miareczkowania potencjometrycznego

Miareczkowanie potencjometryczne stosowane w alkacymetrii polega na pomiarze pH roztworu miareczkowanego po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego. Na podstawie pH w funkcji objętości dodanego titranta sporządza się krzywą miareczkowania, z której można wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania (A). Punkt końcowy miareczkowania można również wyznaczyć z wykresu pierwszej pochodnej (B).



$\Delta pH/\Delta V$ – stosunek przyrostu wartości pH do przyrostu objętości titranta

V – średnia objętość roztworu NaOH dla przedziału ΔV

Zalety miareczkowania potencjometrycznego:

- większa precyzja pomiarów i dokładność metody w porównaniu do metod wizualnych z zastosowaniem wskaźników,
- możliwość miareczkowania roztworów mętnych i zabarwionych, w których zwykłe wskaźniki zawodzą,
- możliwość miareczkowania roztworów rozcieńczonych,
- możliwość wykonania oznaczeń miareczkowych, dla których nie znaleziono odpowiednich wskaźników,

- można stosować we wszystkich typach oznaczeń miareczkowych, nie tylko w alkacymetrii, ale również w miareczkowaniach redoksymetrycznych, wytrąceniowych i kompleksometrycznych, jeśli uda się dobrać odpowiednią elektrodę wskaźnikową,
- możliwość automatyzacji pomiarów (automatyczne titratory potencjometryczne).

Wada:

- wykonywane manualnie jest bardziej czasochłonne niż miareczkowanie ze wskaźnikiem.

Wykonanie oznaczenia

Do zlewki o pojemności 400 mL odmierzyć 100 mL Coca-Coli, z której usunięto ditlenek węgla. Roztwór ten rozcieńczyć dwukrotnie wodą destylowaną. Zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym i włączyć mieszadło.

Po wymieszaniu roztworu mieszadło wyłączyć, a w roztworze umieścić wykalibrowaną elektrodę kombinowaną (składającą się ze wskaźnikowej elektrody szklanej i chlorosrebrowej elektrody odniesienia) i dokonać pomiaru pH.

Następnie miareczkować roztwór mianowanym roztworem NaOH (ok. 0,1 mol/L), dodając po 0,5 mL tego roztworu. Odczytać każdorazowo stan biurety oraz wartość pH. **Wszystkie pomiary pH powinny być dokonywane przy wyłączonym mieszadle**, aby warunki odczytu były jednakowe (wirowanie mieszadła może powodować wahania odczytu pehametru) oraz aby nie uszkodzić elektrody. Miareczkowanie prowadzić do momentu, gdy dodanie 0,5 mL roztworu powoduje zmianę wartości pH nie większą niż 0,01 jednostki.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

	V NaOH (mL)	pH	ΔV (mL)	ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$	$V_{\text{średnia NaOH}}$ (mL)
1.	0					
2.	0,5		$V_2 - V_1$	$pH_2 - pH_1$		$(V_2 + V_1)/2$
3.	1		$V_3 - V_2$	$pH_3 - pH_2$		$(V_3 + V_2)/2$
4.	1,5		$V_4 - V_3$	$pH_4 - pH_3$		$(V_4 + V_3)/2$
itd.	itd.		itd.	itd.		itd.

Narysować krzywą miareczkowania - wykres zależności pH od ilości dodanego titranta (V NaOH) oraz wykres pierwszej pochodnej w zależności od średniej objętości NaOH dla przedziału ΔV ($V_{\text{średnia NaOH}}$).

Wyznaczyć PK miareczkowania oraz obliczyć zawartość kwasu fosforowego(V) w próbce napoju.

Ćwiczenie 5

Argentometria

Argentometria jest metodą analizy miareczkowej, w której stosuje się mianowany roztwór azotanu(V) srebra(I). Oznaczenia argentometryczne opierają się na reakcjach powstawania trudno rozpuszczalnych soli srebra: AgCl, AgBr, AgI, AgSCN.

Mianowany roztwór AgNO₃ można przygotować następującymi sposobami:

- Przez rozpuszczenie w wodzie, w kolbie miarowej, określonej odważki AgNO₃ o wysokim stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej.
- Przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra w 10 mL 30% HNO₃. Po rozpuszczeniu srebra roztwór ogrzewa się do odbarwienia w celu usunięcia tlenków azotu, po czym studzi i rozcieńcza wodą do odpowiedniej objętości.
- Przez sporządzenie roztworu o przybliżonym stężeniu z odważki AgNO₃ o niższym stopniu czystości, a następnie nastawienie miana tego roztworu za pomocą substancji wzorcowej (NaCl lub KCl wysuszone w temp. 110°C).

Przygotowanie 0,05 mol/L roztworu AgNO₃

Odważyć na wadze analitycznej w naczynku wagowym około 4,25 g AgNO₃ o stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej. Odważkę tę przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 mL i po rozpuszczeniu dopełnić wodą do kreski. Do przygotowania roztworu należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną. Otrzymany roztwór dokładnie wymieszać, a następnie przelać do czystej i suchej butelki z ciemnego szkła. Przed waniem całego roztworu, przemyć butelkę małą ilością tego roztworu. Obliczyć dokładne stężenie roztworu AgNO₃ ze wzoru:

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{AgNO}_3}}$$

gdzie:

m_{AgNO_3} - odważka AgNO₃ [g],

C_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu AgNO₃ [mol/L],

M_{AgNO_3} - masa molowa AgNO₃ (169,8739 g/mol),

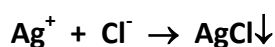
V_{AgNO_3} - objętość roztworu AgNO₃ [L].

Odważona masa AgNO₃

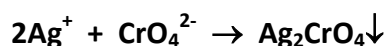
Obliczone stężenie AgNO₃

Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu zawierającego jony chlorkowe, mianowanym roztworem AgNO₃ w obecności jonów chromianowych(VI) CrO₄²⁻ jako wskaźnika. W czasie miareczkowania wytrąca się najpierw trudno rozpuszczalny osad AgCl, zgodnie z reakcją:



Gdy praktycznie cała ilość jonów Cl⁻ zostanie wytrącona, nadmiar roztworu AgNO₃ wytrąca chromian(VI) srebra(I):



Pomarańczowe zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania.

Sposobem Mohra można miareczkować roztwory chlorków przy pH 6,5 – 10,5. Chromian(VI) srebra(I), jako sól słabego kwasu, rozpuszcza się w roztworze kwasowym. W roztworach silnie zasadowych (pH > 10,5) zachodzi wytrącanie osadu Ag_2O .

Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór o nieznannej zawartości jonów chlorkowych dopełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobrać trzy porcje roztworu po 20 mL i przenieść je do trzech kolb stożkowych o poj. 250 mL. Roztwory rozcieńczyć wodą do około 50 mL, dodać 1 mL 5%-owego roztworu K_2CrO_4 i miareczkować mianowanym roztworem AgNO_3 (ciągle mieszając) do wystąpienia trwałego zabarwienia pomarańczowego, nieznikającego w ciągu 30 sek. Zawartość chlorków w próbce obliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{Cl}^-} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-} \cdot W$$

gdzie:

C_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu AgNO_3 [mol/L],

V_{AgNO_3} - objętość roztworu AgNO_3 zużyta w miareczkowaniu [L],

M_{Cl^-} - masa molowa Cl^- (35,453 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Masa chlorków (m, g)	Średnia masa (m, g)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

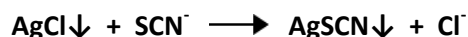
Ćwiczenie 6

Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Zaletą metody Volharda jest to, że można miareczkować chlorki w środowisku kwasowym. Nie zawsze można bowiem zobojętnić roztwór tak jak wymaga tego metoda Mohra. Jeśli np. miareczkowanie prowadzimy w obecności metali hydrolyzujących (Al^{3+} , Fe^{3+}) roztwór powinien być kwasowy.

Metoda Volharda polega na dodaniu nadmiaru mianowanego roztworu AgNO_3 do zakwaszonego kwasem azotowym(V) roztworu zawierającego chlorki. Nadmiar dodanego AgNO_3 odmiareczkowuje się następnie mianowanym roztworem KSCN. Wskaźnikiem są jony żelaza(III) dodawane w postaci siarczynu(VI) amonu i żelaza(III) - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Po całkowitym wytrąceniu jonów Ag^+ w postaci AgSCN , kropla nadmiaru roztworu tiocyjanianu powoduje powstanie różowego zabarwienia roztworu na skutek tworzenia się $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, co wskazuje na PK miareczkowania. Jak widzimy w metodzie tej używa się dwóch mianowanych roztworów AgNO_3 i KSCN. Miano KSCN ustala się poprzez zmiareczkowanie mianowanego roztworu AgNO_3 w obecności wskaźnika.

W metodzie Volharda miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami: AgCl i AgSCN różniącymi się rozpuszczalnością ($K_{\text{SO AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{SO AgSCN}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$). Trudniej rozpuszczalny jest AgSCN . W związku z tym, po odmiareczkowaniu AgNO_3 , nadmiar dodanego tiocyjanianu zaczyna reagować z uprzednio wytrąconym AgCl :



Pojawiające się w PK różowe zabarwienie znika, co uniemożliwia dokładne ustalenie końca miareczkowania. Zużycie KSCN będzie za duże, a błąd oznaczenia może być rzędu 10%. Aby zapobiec reakcji SCN^- z AgCl można odsączyć osad AgCl przed miareczkowaniem za pomocą KSCN. Wygodniej jest jednak dodać do roztworu niewielką ilość rozpuszczalnika organicznego niemieszającego się z wodą (np. nitrobenzenu, chloroformu lub tetrachlorku węgla) i dokładnie wytrząsać mieszaninę. Dodany związek organiczny ulega silnej adsorpcji na powierzchni cząstek osadu, lepiej zwilża osad niż woda i oddziela w ten sposób osad od roztworu wodnego, uniemożliwiając tym samym reakcję jonów SCN^- z AgCl .

Metodę tę można stosować do oznaczania bromków Br^- i jodków I^- , przy czym nie trzeba w tym przypadku dodawać rozpuszczalnika organicznego, ponieważ AgI i AgBr są trudniej rozpuszczalne od AgSCN .

Przygotowanie i mianowanie roztworu KSCN o stężeniu ok. 0,05 mol/L

Aby przygotować roztwór KSCN należy rozpuścić 2,45 g KSCN w 0,5 L wody w kolbie miarowej. W celu ustalenia miana tego roztworu odmierzyć 25 mL mianowanego roztworu AgNO_3 do kolby stożkowej, dodać 50 mL wody, 1 mL 10% roztworu siarczynu(VI) amonu i żelaza(III) i miareczkować roztworem KSCN do wystąpienia różowego zabarwienia roztworu nad osadem. Stężenie molowe KSCN obliczyć wg wzoru:

$$C_{\text{KSCN}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{KSCN}}}$$

gdzie:

C_{KSCN} – stężenie molowe roztworu KSCN (mol/L),

V_{KSCN} – objętość roztworu KSCN zużyta w miareczkowaniu (mL),

V_{AgNO_3} – objętość mianowanego roztworu AgNO_3 wzięta do miareczkowania (mL),

C_{AgNO_3} – stężenie molowe mianowanego roztworu AgNO_3 (mol/L).

Obliczone stężenie KSCN

Oznaczanie chlorków

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór o nieznannej zawartości jonów chlorkowych dopełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobrać trzy porcje roztworu po 20 mL i przenieść je do trzech kolb stożkowych (z doszlifowanym korkiem) o pojemności 250 mL. Do każdej z nich dodać 5 mL roztworu HNO₃ (1+1), rozcieńczyć wodą do objętości 70 mL i dodać z biurety tyle 0,05 mol/L AgNO₃, aby jego nadmiar wynosił 15 - 20 mL. Następnie dodać 3 mL chloroformu, kolbę zamknąć korkiem i wstrząsać jej zawartością w ciągu 1 min w celu skoagulowania osadu (osad powinien opaść na dno). Następnie dodać 1 mL 10% siarczanu(VI) amonu i żelaza(III) zakwaszonego kwasem azotowym(V). Nadmiar jonów Ag⁺ odmiareczkować mianowanym (0,05 mol/L) roztworem KSCN. Koniec miareczkowania rozpoznajemy po wystąpieniu trwałego różowego zabarwienia roztworu.

Zawartość chlorków obliczyć wg wzoru:

$$m_{Cl^-} = (C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} - C_{KSCN} \cdot V_{KSCN}) \cdot M_{Cl^-} \cdot W$$

gdzie:

m_{Cl^-} - zawartość jonów chlorkowych w analizowanej próbce (g),

C_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu AgNO₃ (mol/L),

V_{AgNO_3} - objętość dodanego roztworu AgNO₃ (L),

C_{KSCN} - stężenie molowe roztworu KSCN (mol/L),

V_{KSCN} - objętość roztworu KSCN zużyta w miareczkowaniu (mL),

M_{Cl^-} - masa molowa Cl⁻ (35,453 g/mol),

W - współmierność kolby miarowej i pipety.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Masa chlorków (m, g)	Średnia masa (m, g)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

Ćwiczenie 7

KOMPLEKSOMETRIA

Przygotowanie 0,02 mol/L roztworu EDTA

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (komplekson III, wersenian disodowy), powszechnie oznaczana skrótem EDTA (tym samym skrótem oznaczany jest także sam kwas – komplekson II), tworzy trwałe połączenia wewnątrzkompleksowe z kationami niemal wszystkich metali. Sól bezwodna ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) jest higroskopijna, natomiast dwuwodna ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jest trwała w dużym zakresie wilgotności powietrza. Dlatego roztwory mianowane należy przygotowywać przez odważenie soli dwuwodnej.

Aby sporządzić 1 L roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/L należy odważyć na wadze analitycznej 7,5 g substancji ($M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 372,24 \text{ g/mol}$) o wysokim stopniu czystości, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 L i po rozpuszczeniu dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dokładne stężenie roztworu obliczyć z odważki. *Należy zwrócić uwagę na to, aby woda użyta do sporządzenia tego roztworu była dejonizowana.*

Odważona masa EDTA

Obliczone stężenie EDTA

Oznaczanie twardości wody

Zasada oznaczenia

Twardość wody oznacza się metodą kompleksometryczną, określając łączną zawartość kationów wapnia i magnezu w próbce. Miareczkowanie mianowanym roztworem EDTA prowadzi się w obecności czerni eriochromowej T jako wskaźnika, który tworzy z oznaczanymi kationami związki kompleksowe o czerwonym zabarwieniu. Kompleksy te są mniej trwałe niż kompleksy wapnia i magnezu z EDTA. W trakcie miareczkowania następuje wiązanie wolnych jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} przez EDTA, a w końcowej fazie wypieranie ich z kompleksu ze wskaźnikiem, w wyniku czego uwalnia się także wolny wskaźnik zabarwiający roztwór na niebiesko – ta zmiana zabarwienia roztworu świadczy o osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania.

Wykonanie oznaczenia

Za pomocą biurety automatycznej odmierzyć trzy porcje po 50 mL próbki wody. Do każdej porcji dodać 2 mL roztworu buforu amonowego o $\text{pH} = 10$, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkować mianowanym 0,02 mol/L roztworem EDTA do uzyskania czysto niebieskiego zabarwienia.

Twardość ogólną badanej wody (w stopniach niemieckich (1° niemiecki = 10 mg CaO/L)) obliczyć ze wzoru:

$$\text{Twardość ogólna wody (}^\circ\text{N)} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 1000}{10 \cdot V}$$

gdzie:

V_{EDTA} - objętość roztworu EDTA zużyta w miareczkowaniu [mL],

C_{EDTA} - stężenie roztworu EDTA [mol/L],

V - objętość próbki wody [mL],

M_{CaO} - masa molowa CaO (56,08 g/mol).

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Twardość ogólna wody (°N)	Średnia ogólna twardość wody (°N)
1.			
2.			
3.			

Obliczenia:

Wnioski:

Oznaczanie wapnia w wodzie

Zasada oznaczenia

Wapń oznacza się kompleksometrycznie wobec mureksydu lub kalcesu jako wskaźnika. Jony wapnia w roztworze wodnym o pH około 12,5 tworzą z tymi wskaźnikami kompleksy barwy czerwonej. Kompleksy te są mniej trwałe niż kompleks wapnia z EDTA. W trakcie miareczkowania następuje wiązanie wolnych jonów wapnia przez EDTA, a w końcowej fazie wypieranie ich z kompleksu ze wskaźnikiem, w wyniku czego uwalnia się także wolny wskaźnik zabarwiający roztwór na kolor fiołkowy (w przypadku mureksydu) lub na niebieski (w przypadku kalcesu) – ta zmiana zabarwienia roztworu świadczy o osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania. W miareczkowaniu tym nie przeszkadza obecność jonów Mg^{2+} .

Wykonanie oznaczenia

Za pomocą biurety automatycznej odmierzyć trzy porcje po 50 mL próbki wody. Do każdej porcji dodać 3 mL 4 mol/L NaOH, szczyptę kalcesu i miareczkować mianowanym 0,02 mol/L roztworem EDTA do uzyskania barwy niebieskiej.

Twardość wapniową badanej wody (w stopniach niemieckich) obliczyć ze wzoru:

$$\text{Twardość wapniowa wody (°N)} = \frac{V'_{\text{EDTA}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 1000}{10 \cdot V}$$

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Twardość wapniowa wody (°N)	Średnia twardość wapniowa wody (°N)
1.			
2.			
3.			

Obliczenia:

Stężenie jonów wapnia (w mmol/L) w badanej wodzie obliczyć ze wzoru:

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{V'_{EDTA} \cdot C_{EDTA} \cdot 1000}{V}$$

gdzie:

V'_{EDTA} - objętość roztworu EDTA zużyta w miareczkowaniu [mL],

C_{EDTA} - stężenie roztworu EDTA [mol/L],

V - objętość próbki wody [mL],

M_{CaO} - masa molowa CaO (56,08 g/mol).

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Stężenie jonów wapnia (C, mol/L)	Średnie stężenie (C, mol/L)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Oznaczanie magnezu (*metoda pośrednia obliczeniowa*)

Metoda polega na kompleksometrycznym oznaczeniu sumarycznej zawartości jonów wapnia i magnezu oraz zawartości jonów wapnia (wg poprzednich przepisów). Z różnicy wyników obliczyć zawartość magnezu.

Stężenie jonów magnezu w badanej wodzie (w mmol/L) obliczyć wg wzoru:

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{(V_{EDTA} \cdot C_{EDTA} - V'_{EDTA} \cdot C_{EDTA}) \cdot 1000}{V}$$

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Stężenie jonów magnezu (C, mol/L)	Średnie stężenie (C, mol/L)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

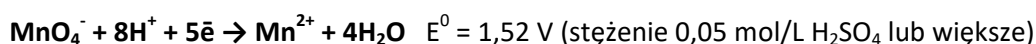
Wnioski:

Ćwiczenie 8

MANGANOMETRIA

Manganometria jest metodą analizy miareczkowej, w której odczynnikiem stosowanym do miareczkowania jest mianowany roztwór KMnO_4 . Metodą miareczkowania manganometrycznego można oznaczać zarówno związki nieorganiczne jak i organiczne, najczęściej w środowisku kwasowym, ale także w obojętnym lub zasadowym.

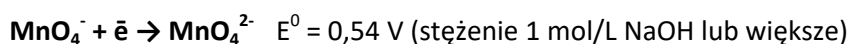
- W środowisku silnie kwasowym jon MnO_4^- redukuje się do jonu Mn^{2+} :



- W środowisku słabo kwasowym, obojętnym lub słabo zasadowym zachodzi redukcja MnO_4^- do MnO_2 :

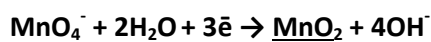


- W środowisku silnie zasadowym zachodzi redukcja MnO_4^- do MnO_4^{2-} :

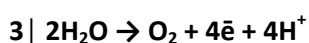
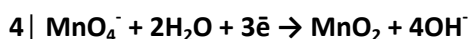


Manganian(VII) potasu nie jest substancją wzorcową i nie można go używać do bezpośredniego przygotowania roztworu mianowanego. Jest on zwykle zanieczyszczony ditlenkiem manganu, a **świeżo sporządzone roztwory KMnO_4 są nietrwałe z następujących powodów:**

- Woda destylowana zawiera niewielkie ilości substancji organicznych (kurz, bakterie, itd.), które powoli redukują MnO_4^- do MnO_2 (środowisko obojętne).



- Sam manganian(VII) ulega powolnemu rozkładowi zgodnie z równaniem:



Reakcję tę katalizuje MnO_2 . Aby zatem roztwór KMnO_4 był trwały nie może zawierać nawet śladowych ilości reduktorów organicznych ani ditlenku manganu.

Przygotowanie 0,02 mol/L roztworu KMnO_4

W celu przygotowania 1 L roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu ok. 0,02 mol/L należy odważyć ok. 3,2 g tej soli i rozpuścić ją w wodzie destylowanej. Po dwóch tygodniach, gdy zanieczyszczenia ulegną już utlenieniu, należy roztwór przesączyć przez sącdek ze spiekim szklanym w celu usunięcia wydzielonego MnO_2 . Roztwór tak przygotowany należy przechowywać w ciemnych butelkach, najlepiej z doszlifowanym korkiem, gdyż światło katalizuje reakcję rozkładu KMnO_4 , a guma i inne substancje organiczne redukują KMnO_4 . Miano roztworu KMnO_4 nastawia się na jedną z substancji wzorcowych: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i inne.

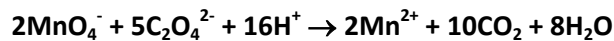
Nastawianie miana roztworu KMnO_4 na $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Odważyć na wadze analitycznej (w naczynku wagowym) odważkę $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o masie obliczonej wg wzoru:

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5/2 \cdot 0,8 \cdot V_{\text{max}} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot W$$

którą następnie przenieść ilościowo do kolby miarowej o poj. 100 mL, rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu 20 mL tego roztworu przenieść do kolby stożkowej o pojemności 250 mL, dodać 25 mL 1 mol/L H_2SO_4 , rozcieńczyć wodą destylowaną do około 100 mL i podgrzewać do temp. 70 – 80°C (nie wolno dopuścić do zagotowania). Tak przygotowany roztwór miareczkować roztworem KMnO_4 , którego miano należy ustalić. Początkowo roztwór KMnO_4 wprowadzać powoli, po kropli, czekając każdorazowo na całkowite odbarwienie się roztworu miareczkowanego (dopóki w roztworze znajduje się niewielkie stężenie jonów Mn^{2+} katalizujących reakcję, przebiega ona bardzo wolno), a później w sposób ciągły, aż do uzyskania różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 60 s.

Stężenie roztworu KMnO_4 obliczyć na podstawie równania reakcji KMnO_4 z $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



wg wzoru:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot W}$$

gdzie:

C_{KMnO_4} - stężenie molowe roztworu KMnO_4 [mol/L],

V_{KMnO_4} - objętość roztworu KMnO_4 zużyta w miareczkowaniu [L],

$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - odważka $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [g],

$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - masa molowa $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134,00 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety,

2 i 5 - współczynniki wynikające ze stechiometrii reakcji.

Odważona masa $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Stężenie KMnO_4 (C, mol/L)	Średnie stężenie (C, mol/L)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

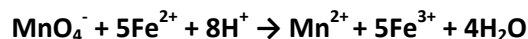
MANGANOMETRIA

Manganometryczne oznaczanie żelaza(III) metodą Zimmermanna-Reinhardta

Niektóre istotne minerały zawierające żelazo (limonit, hematyt, magnetyt) rozpuszczają się powoli w HCl a są nierozpuszczalne w H_2SO_4 i HNO_3 . Dlatego pierwszą czynnością w ich analizie jest rozpuszczenie próbki w HCl. Konieczność użycia HCl komplikuje oznaczenie, gdyż jony Cl^- mogą redukować jony MnO_4^- utleniając się do Cl_2 . Nie ma dogodnego sposobu usunięcia jonów Cl^- na tym etapie analizy, dlatego do roztworu miareczkowanego dodaje się mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta (MnSO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4), co zapobiega utlenianiu jonów Cl^- .

Zasada oznaczenia

Oznaczenie to polega na redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} a następnie miareczkowaniu jonów Fe^{2+} mianowanym roztworem KMnO_4 w środowisku kwasowym w obecności odczynnika Zimmermanna-Reinhardta. Redukcję jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} przeprowadza się najczęściej za pomocą chlorku cyny(II) – SnCl_2 , a niewielki nadmiar tego odczynnika usuwa się dodając roztworu chlorku rtęci(II) – HgCl_2 . Do roztworu zawierającego teraz jony Fe^{2+} , SnCl_4 oraz Hg_2Cl_2 dodaje się odczynnika Zimmermanna-Reinhardta, zawierającego MnSO_4 , H_3PO_4 i H_2SO_4 . Obecność jonów Mn^{2+} obniża znacznie potencjał układu $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, w związku z czym jony Cl^- obecne w roztworze miareczkowanym nie będą w tych warunkach utleniane. Obecność H_2SO_4 i H_3PO_4 powoduje powstanie jonów kompleksowych: $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, przez co zmniejsza się stężenie wolnych jonów Fe^{3+} , a więc zmniejsza się potencjał układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, to z kolei ułatwia utlenianie jonów Fe^{2+} przez KMnO_4 . Jednocześnie związanie jonów Fe^{3+} w bezbarwne kompleksy z SO_4^{2-} i PO_4^{3-} ułatwia obserwację PK.



Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór soli żelaza(III) o nieznanym stężeniu dopełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobrać pipetą trzy porcje roztworu po 20 mL i przenieść do trzech zlewek na 600 mL. Każdy z roztworów zakwasić dodając 10 mL 36% HCl, nakryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i podgrzewać roztwór prawie do wrzenia. Następnie do gorącego roztworu wprowadzić z pipety SnCl_2 , aż do zaniku żółtego zabarwienia (następuje redukcja Fe^{3+} do Fe^{2+}), po czym dodać jeszcze dwie krople nadmiaru tego odczynnika. Roztwór chłodzić do temperatury pokojowej i szybko dodać 10 mL roztworu HgCl_2 . Powinna się wówczas wydzielić niewielka ilość białego osadu o jedwabistym połysku – Hg_2Cl_2 (kalomel). Wytrącenie się obfitego, gąbczastego lub szarego osadu świadczy o dodaniu zbyt dużej ilości SnCl_2 i taka próbkę należy odrzucić, a oznaczenie powtórzyć od początku. Po 3 min dodać 25 mL mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta oraz 300 mL świeżo przegotowanej i ostudzonej wody i natychmiast miareczkować, wprowadzając 0,02 mol/L roztwór KMnO_4 aż do uzyskania różowego zabarwienia, utrzymującego się w ciągu 10 s. Zawartość żelaza w miareczkowanym roztworze obliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{Fe}} = 5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot W$$

gdzie:

m_{Fe} - masa jonów żelaza zawarta w miareczkowanym roztworze [g],

V_{KMnO_4} - objętość roztworu KMnO_4 zużyta w miareczkowaniu [L],

C_{KMnO_4} - stężenie molowe mianowanego roztworu KMnO_4 [mol/L],

W - współmierność kolby i pipety,

M_{Fe} - masa molowa żelaza (55,847 g/mol),

5 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Masa jonów żelaza(III) (m, g)	Średnia masa (m, g)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

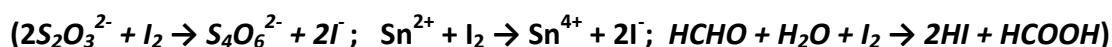
JODOMETRIA

Jodometria jest działem analizy objętościowej, obejmującym miareczkowania z udziałem jodu ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,535V$). Możliwe są oznaczenia zarówno substancji utleniających jak i redukujących. W miareczkowaniach tych stosuje się:

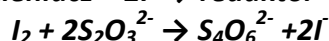
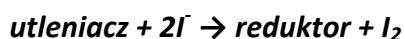
⇒ **Metody bezpośrednie**, polegające na miareczkowaniu mianowanym roztworem jodu (roztwór jodu w KI). W ten sposób można oznaczać substancje, których potencjały utleniające są niższe od potencjału układu $I_2/2I^-$.



W ten sposób można oznaczać takie reduktory jak: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2S , $As(III)$, $Sb(III)$, $Sn(II)$, $HCHO$, hydrochinon, aceton.

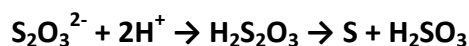


⇒ **Metody pośrednie**, polegające na dodaniu do oznaczanej próbki nadmiaru jodku potasu i miareczkowaniu wydzielonego jodu mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$. W ten sposób oznacza się substancje, których potencjał utleniający jest wyższy od potencjału układu $I_2/2I^-$.



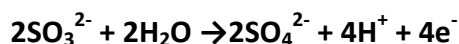
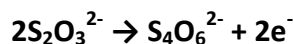
W ten sposób oznacza się utleniacze takie jak: BrO_3^- , IO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , H_2O_2 , $Cu(II)$, $Fe(III)$.

Tiosiarczaniu sodu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ nie można traktować jako substancji wzorcowej, gdyż sól ta nie zachowuje stałej, odpowiadającej wzorowi ilości wody krystalizacyjnej. Ponadto, po sporządzeniu roztworu jego stężenie może się zmieniać wskutek zakwaszenia roztworu przez CO_2 z powietrza, co powoduje wzrost stężenia:



Aby zapobiec tej reakcji do roztworu $Na_2S_2O_3$ dodaje się nieco Na_2CO_3 .

Powstający SO_3^{2-} powoduje wzrost stężenia, ponieważ utleniając się do SO_4^{2-} dostarcza dwa razy więcej elektronów niż tiosiarczan, z którego powstał:



Wpływ na stężenie roztworu tiosiarczaniu mają również bakterie zawarte w tym roztworze.

Przygotowanie 0,1 mol/L roztworu $Na_2S_2O_3$

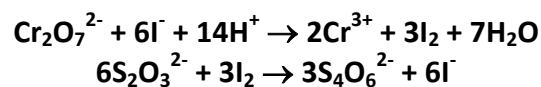
Aby sporządzić 1 L roztworu tiosiarczaniu sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L należy odważyć ok. 25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, rozpuścić w przegotowanej wodzie destylowanej w kolbie o pojemności 1L, dodać ok. 0,1 g Na_2CO_3 i po rozpuszczeniu uzupełnić wodą do kreski. Roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła i mianować po upływie około dwóch tygodni od jego sporządzenia. Miano roztworu $Na_2S_2O_3$ nastawić na jedną z substancji wzorcowych: $K_2Cr_2O_7$, I_2 , KIO_3 , $KBrO_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$.

Nastawianie miana roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Odważyć na wadze analitycznej odważkę $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o masie obliczonej wg wzoru:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1/6 \cdot 0,8 \cdot V_{\text{max}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot W$$

którą należy przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 mL i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu, 20 mL tego roztworu przenieść do kolby stożkowej (o pojemności 250 mL) z doszlifowanym korkiem, dodać 2 g jodku potasu, 50 mL wody destylowanej oraz 20 mL 1 mol/L kwasu siarkowego(VI). Kolbę należy zamknąć korkiem (unika się w ten sposób strat jodu przez sublimację), wymieszać dokładnie jej zawartość i wstawić do ciemnej szafki na 15 min. Po upływie tego czasu miareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodu. Gdy roztwór przybierze zabarwienie żółtozielone, dodać 3 mL świeżo sporządzonego wskaźnika skrobiowego - roztwór przybiera barwę ciemnogrnatową (jod + skrobia) oraz 50 mL wody destylowanej i miareczkować dalej aż do zmiany barwy roztworu z ciemnogrnatowej na jasnoniebieską.



Stężenie molowe roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obliczyć ze wzoru:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot W}$$

gdzie:

$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - odważka $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [g],

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - objętość zużytego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [L],

$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - masa molowa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (294,22 g/mol)

W - współmierność kolby i pipety,

6 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Stężenie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (C, mol/L)	Średnie stężenie (C, mol/L)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

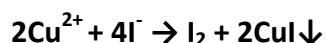
Obliczenia:

Wnioski:

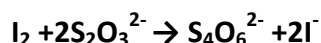
Jodometryczne oznaczanie miedzi(II)

Zasada oznaczenia

Jodometryczne oznaczanie jonów miedzi Cu^{2+} opiera się na reakcji, w której utleniają one jony jodkowe do jodu, przy czym same redukują się do Cu(I) tworzącej trudno rozpuszczalny CuI :



Wydzielony jod odmiareczkuje się następnie mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór soli miedzi(II) o nieznanym stężeniu dopełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobrać pipetą trzy porcje roztworu po 20 mL i przenieść do trzech kolbek stożkowych na 250 mL zamykanych doszlifowanym korkiem. Do każdej kolbki dodać po kropli 1 mol/L kwasu siarkowego(VI) do uzyskania $\text{pH} \approx 4$ oraz 1,5 – 2 g KI. Zawartość kolbki dokładnie wymieszać i miareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania dodać 2 mL kleiku skrobiowego jako wskaźnika. Miareczkowanie zakończyć w momencie zaniku niebieskiego zabarwienia roztworu, gdy w roztworze pozostaje białoróżowy osad.

Zawartość miedzi(II) obliczyć wg wzoru:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}} \cdot W$$

gdzie:

$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ - objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta w miareczkowaniu [L],

$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ - stężenie mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mol/L],

$m_{\text{Cu}^{2+}}$ - masa molowa miedzi (63,546 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Lp.	Objętość titranta (V, mL)	Masa jonów miedzi(II) (m, g)	Średnia masa (m, g)	Odchylenie standardowe (s)	Współczynnik zmienności (CV, %)
1.					
2.					
3.					

Obliczenia:

Wnioski:

Ćwiczenie 11

Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza metodą tiocyjanianową

Spektrofotometria absorpcyjna opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o określonej długości fali przez roztwór badanej substancji. Zgodnie z prawem Lamberta-Beera absorbancja (zdolność pochłaniania promieniowania) jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej oraz do długości drogi optycznej ośrodka absorbującego:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot L \cdot c$$

gdzie:

A – absorbancja,

I₀ – natężenie wiązki padającej,

I – natężenie wiązki przechodzącej,

L – długość drogi optycznej (grubość warstwy roztworu) [cm],

c – stężenie substancji absorbującej [mol/L],

ε – molowy współczynnik absorpcji (w maksimum absorpcji jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji, zależy od długości fali promieniowania padającego, rodzaju rozpuszczalnika, składu roztworu i temperatury) [L mol⁻¹ cm⁻¹].

Jeżeli prawo Lamberta-Beera jest spełnione, to zależność absorbancji od stężenia substancji absorbującej ($A = f(c)$) jest prostoliniowa. Wykres przedstawiający zależność między zmierzoną wielkością (w tym przypadku absorbancją) a znanym stężeniem analitu w roztworach wzorcowych jest nazywany wykresem kalibracyjnym.

Jony żelaza(III) tworzą z jonami tiocyjanianowymi w niezbyt kwasowym środowisku czerwono zabarwione kompleksy o składzie od $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ do $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$. O tym, który z kompleksów przeważa w roztworze, decydują stężenia reagentów i pH środowiska. Pomiar prowadzi się w nadmiarze jonów tiocyjanianowych (najbardziej intensywna barwa kompleksu) w środowisku 0,05-0,2 mol/L kwasu solnego, azotowego(V) lub chlorowego(VII). Przy zbyt wysokim pH może następować hydroliza jonów żelaza(III), natomiast przy zbyt niskim tworzy się słabo zdysocjowany kwas HSCN, który nie bierze udziału w tworzeniu kompleksu.

Odczynniki i roztwory

1. Tiocyjanian potasu (KSCN), roztwór 20%
2. Kwas solny, roztwór 2,0 mol/L
3. Podstawowy roztwór wzorcowy żelaza(III) o stężeniu 0,1 mg/mL

Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie serii roztworów wzorcowych

Do 7 kolb miarowych o pojemności 25 mL odmierzyć kolejno **0,0** (ślepa próba); **1,5; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 mL roboczego roztworu jonów żelaza(III)** o stężeniu 0,01 mg/mL przygotowanego przez rozcieńczenie roztworu podstawowego. Do każdej kolby dodać **1,5 mL** roztworu **tiocyjanianu potasu** i wymieszać. Następnie dodać **1,5 mL** roztworu **2 mol/L HCl** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po wymieszaniu wykonać pomiar absorbancji barwnego roztworu przy długości fali **470 nm**, stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik.

Przygotować jeszcze dwie identyczne serie roztworów wzorcowych, zmierzyć absorbancję. Wyniki umieścić w tabeli 1.

Oznaczenie żelaza w badanej próbce

Otrzymany do analizy roztwór w kolbie miarowej o pojemności 100 mL uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.

Następnie do sześciu kolbek miarowych o pojemności 25 mL przenieść **5 mL** tego roztworu, dodać **1,5 mL** roztworu **tiocyjanianu potasu** i wymieszać, dodać **1,5 mL** roztworu **2 mol/L HCl** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Roztwory dokładnie wymieszać i wykonać pomiar absorbancji przy długości fali **470 nm** stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik. Wyniki umieścić w tabeli 2.

Uwaga: Ze względu na to, że barwne roztwory są nietrwałe, pomiary absorbancji należy przeprowadzić w czasie nieprzekraczającym 30 minut od sporządzenia roztworów.

Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenia analitu w poszczególnych roztworach wzorcowych.
2. Sporządzić wykres kalibracyjny w układzie $A = f(c)$. Dopasować linię trendu oraz wyznaczyć równanie prostej $y = ax + b$.
3. Zmierzoną wartość absorbancji dla roztworu próbki podstawić do równania prostej i wyliczyć stężenie analitu.
4. Obliczyć masę żelaza w pierwotnej próbce otrzymanej do analizy (wynik przedstawić jako: wartość średnia \pm odchylenie standardowe).

Tabela 1

	Stężenie Fe(III) ($\mu\text{g/mL}$)	Absorbancja	Wartość średnia	Odchylenie standardowe (s)	CV (%)
Wz 1		1. 2. 3.			
Wz 2		1. 2. 3.			
Wz 3		1. 2. 3.			
Wz 4		1. 2. 3.			
Wz 5		1. 2. 3.			
Wz 6		1. 2. 3.			

Tabela 2

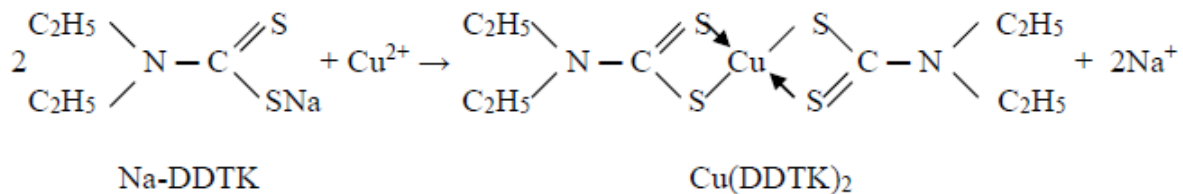
Absorbancja	Stężenie Fe obliczone z równania prostej ($\mu\text{g/mL}$)	Masa Fe w próbce pierwotnej (mg)	Wartość średnia	Odchylenie standardowe (s)	CV (%)
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					

Obliczenia i wnioski

Ćwiczenie 13

Ekstrakcyjno-spektrofotometryczne oznaczenie miedzi w płynnym nawozie sztucznym za pomocą dietyloditiokarbaminianu sodu (Na-DDTK)

Dietyloditiokarbaminian sodu (Na-DDTK, kupral) dodany do roztworu zawierającego małe ilości jonów Cu(II) (pH 4-11) wywołuje żółtobrunatne zabarwienie pochodzące od koloidowo rozproszonego wewnętrznego chelatu miedzi(II):



W kompleksie stosunek Cu:DDTK wynosi 1:2. Miedź wiąże się z odczynnikiem poprzez atomy siarki, tworząc rzadko spotykany chelat z pierścieniami czteroczłonowymi, rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, np. CCl₄, CHCl₃, trichloroetylenie, octanie amylu, alkoholu izoamyłowym. Ekstrakcja dietyloditiokarbaminianu miedzi(II) przebiega łatwo, a roztwory są dość trwałe. Maksimum absorpcji kompleksu w tetrachlorku węgla i w chloroformie przypada przy długości fali λ = 436 nm. Jest to podstawą spektrofotometrycznej metody oznaczania miedzi(II).

Oznaczaniu miedzi przeszkadzają metale tworzące barwne kompleksy z DDTK, głównie Fe, Bi, Mn, Ni, Co, Cr, Mo i U. Środkiem maskującym, podnoszącym znacznie selektywność, jest EDTA. W środowisku o pH 8-9 odczynnik ten maskuje Fe, Mn, Ni, Co, a także Cd, Pb, Zn i In, które z DDTK tworzą kompleksy bezbarwne. Oznaczaniu miedzi przeszkadzają ponadto cyjanki, tiosiarczany oraz substancje redukujące i utleniające, które mogą redukować Cu(II) do Cu(I) lub utleniać DDTK.

Miedź jest jednym z mikroelementów koniecznym do prawidłowego rozwoju roślin. Jej związki są składnikami nawozów sztucznych do kwiatów. Celem ćwiczenia jest oznaczenie miedzi w płynnym nawozie sztucznym do kwiatów.

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie wykresu kalibracyjnego

Do pięciu rozdzielaczy odmierzyć kolejno 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mL roboczego roztworu jonów Cu(II) o stężeniu 0,02 mg/mL przygotowanego przez rozcieńczenie roztworu podstawowego o stężeniu 1 mg/mL. Do każdego rozdzielacza dodać 5 mL roztworu winianu sodu i potasu, 2 mL roztworu EDTA, zalkalizować amoniakiem do pH ok. 8,5 wobec papierka wskaźnikowego (1-2 krople stężonego amoniaku), dodać 5 mL roztworu Na-DDTK i 8 mL chloroformu. Wytrząsać energicznie przez 2 min. Oddzielić fazę organiczną przenosząc ją do kolbki miarowej o poj. 25 mL. Powtórzyć ekstrakcję z dwiema dalszymi porcjami rozpuszczalnika. Połączone ekstrakty uzupełnić ekstrahentem do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorbancję przy długości fali 436 nm, stosując odpowiedni rozpuszczalnik jako odnośnik. Sporządzić wykres kalibracyjny w układzie absorbancja – stężenie jonów miedzi (mg/mL).

Oznaczenie miedzi w nawozie do kwiatów

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100 mL roztwór dopełnić wodą destylowaną do kreski. Do trzech rozdzielaczy odmierzyć po 4 mL tego roztworu i postępować analogicznie jak wyżej. Zmierzyć absorbancję badanych próbek. Z równania opisującego zależność kalibracyjną obliczyć stężenie jonów miedzi i podać ich zawartość w badanej próbce.