

## Ćwiczenie 1

# ALKACYMETRIA

### Sporządzanie i nastawianie miana roztworu kwasu solnego o stężeniu ok. 0,1 mol/L

- Roztwór HCl o stężeniu ok. 0,1 mol/L przygotowuje się przez rozcieńczenie odpowiedniej ilości stężonego kwasu solnego. W tym celu należy odmierzyć pipetą 8,5 mL stężonego HCl o gęstości  $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$  i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1000 mL w kolbie miarowej. Tak sporządzony roztwór po dokładnym wymieszaniu przenieść do butelki.
- Miano, czyli dokładne stężenie przygotowanego roztworu kwasu solnego wyznacza się przez zmiareczkowanie roztworu substancji wzorcowej ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sporządzonego z odważki tej substancji.

### Przygotowanie roztworu substancji wzorcowej

Odważyć w naczynku wagowym na wadze analitycznej odpowiednią odważkę  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zużywano na jej zmiareczkowanie objętość kwasu solnego równą ok.  $0,8 V_{\text{max}}$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [g],

$V_{\text{max}}$  - pojemność biurety (0,05 L),

$C_{\text{HCl}}$  - przybliżone stężenie HCl (ok. 0,1 mol/L),

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

$W$  - współmierność kolby i pipety.

## 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 metylowego i miareczkować kwasem solnym do uzyskania barwy cebulkowej (przejściowej między żółtą i czerwoną). Pod koniec miareczkowania roztwór jest nasycony względem CO<sub>2</sub>, co obniża nieco 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 równowagi (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 CH<sub>3</sub>COONa o stężeniu 3 mol/L i 2,8 mL kwasu octowego o stężeniu 6 mol/L, dodać dwie krople oranżu metylowego i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 100 mL.

Podczas miareczkowania zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Miano roztworu HCl obliczamy z następującego wzoru:

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

gdzie:

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

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – odważka Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [g],

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

$W$  – współmierność kolby i pipety,

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – masa molowa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (105,989 g/mol),

$2$  – współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

## Ćwiczenie 2

### Przyrządzanie i nastawianie miana roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Wodorotlenek sodu jest substancją higroskopijną i łatwo reaguje z ditlenkiem węgla zawartym w powietrzu. Preparaty handlowe NaOH zawsze zawierają dość znaczne ilości  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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.

#### Przygotowanie roztworu NaOH

Najczęściej stosowana metoda przygotowania roztworów NaOH niezawierających węglanów opiera się na fakcie, że  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jest praktycznie nierozpuszczalny w mocno stężonym 50% roztworze NaOH. W roztworze takim po pewnym czasie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  osadza się na dnie naczynia, a przezroczysty roztwór nad osadem nie zawiera już tej substancji.

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 wygotowaną wodą destylowaną niezawierającą  $\text{CO}_2$ . Przy pobieraniu roztworu należy uważać, aby nie zmacić osadzonego na dnie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Sporządzony roztwór należy chronić przed dostępem powietrza.

#### Nastawianie miana roztworu NaOH na kwas solny

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:

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

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

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

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

## Oznaczanie kwasu octowego

Jest to przykład miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą. Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór kwasu octowego o nieznanym stężeniu dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech kolb stożkowych, do każdej dodajemy 5 kropel 0,1% roztworu fenoloftaleiny i miareczkujemy mianowanym roztworem NaOH do pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia, utrzymującego się przez ok. 20 – 30 sekund. Zawartość CH<sub>3</sub>COOH w próbce oblicza się 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<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>* - zawartość kwasu octowego w roztworze badanym [g],

*V<sub>NaOH</sub>* - objętość roztworu NaOH zużyta w miareczkowaniu [L],

*C<sub>NaOH</sub>* - stężenie molowe mianowanego roztworu NaOH [mol/L],

*M<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>* - masa molowa CH<sub>3</sub>COOH (60,053 g/mol),

*W* - współmierność kolby i pipety.

### Ćwiczenie 3

#### Oznaczanie kwasu ortofosforowego w coca-coli metodą miareczkowania potencjometrycznego

1. Do zlewki o pojemności 400 mL odmierzyć 100 mL coca-coli, z której usunięto ditlenek węgla. Roztwór ten rozcieńczyć dwukrotnie wodą destylowaną, a zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym.
2. Po umieszczeniu w roztworze wykalibrowanej elektrody kombinowanej i włączeniu mieszadła (należy przy tym uważać, aby wirujące mieszadło nie uszkodziło elektrody) miareczkować mianowanym roztworem ok. 0,1M NaOH, dodając po 0,5 mL 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 stałe wahania odczytu pehametru. Miareczkowanie prowadzić do momentu, gdy dodanie 0,5 mL roztworu powoduje zmianę wartości pH nie większą niż 0,01 jednostki.
3. Wyniki miareczkowania wpisywać do tabeli: mL NaOH – pH. Z każdej próby należy wykonać odrębny wykres zależności pH od ilości dodanego roztworu miareczkującego (NaOH). Punkt końcowy miareczkowania wyznaczyć metodą graficzną, a wynik analizy należy podać jako zawartość kwasu fosforowego w mg  $H_3PO_4/100$  mL napoju.

## Ćwiczenie 4

# Argentometria

Argentometria jest metodą analizy miareczkowej, w której miareczkuje się mianowanym roztworem azotanu(V) srebra(I) aniony dające trudno rozpuszczalne osady z jonami  $\text{Ag}^+$ :  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgCN}$ .

Mianowany roztwór  $\text{AgNO}_3$  można przygotować następującymi sposobami:

1. Przez rozpuszczenie w wodzie, w kolbie miarowej, określonej odważki  $\text{AgNO}_3$  o stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej.
2. Przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra w około 10 mL 30%-owego  $\text{HNO}_3$ . Po rozpuszczeniu srebra roztwór ogrzewa się do odbarwienia w celu usunięcia tlenków azotu, po czym studzi i rozcieńcza wodą do odpowiedniej objętości.
3. Przez sporządzenie roztworu o przybliżonym stężeniu z odważki  $\text{AgNO}_3$  o niższym stopniu czystości, a następnie nastawienie miana tego roztworu za pomocą substancji wzorcowej ( $\text{NaCl}$  lub  $\text{KCl}$  wysuszone w temp.  $110^\circ\text{C}$ ).

### Przygotowanie 0,05 mol/L roztworu $\text{AgNO}_3$

Odważyć na wadze analitycznej w naczyniu wagowym około 4,25 g  $\text{AgNO}_3$  o stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej. Odważkę tę przenieść ilościowo do kolby miarowej na 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 wlaniem całego roztworu, przemyć butelkę małą ilością tego roztworu. Obliczyć dokładne stężenie roztworu  $\text{AgNO}_3$  ze wzoru:

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

gdzie:

$m_{\text{AgNO}_3}$  - odważka  $\text{AgNO}_3$  [g],

$C_{\text{AgNO}_3}$  - stężenie molowe roztworu  $\text{AgNO}_3$  [mol/L],

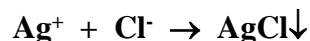
$M_{\text{AgNO}_3}$  - masa molowa  $\text{AgNO}_3$  (169,8739 g/mol),

$V_{\text{AgNO}_3}$  - objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  [L].

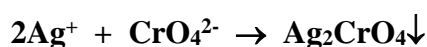
# Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra

## Zasada oznaczenia

Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu zawierającego jony chlorkowe, mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$  w obecności jonów chromianowych  $\text{CrO}_4^{2-}$  jako wskaźnika. W czasie miareczkowania wytrąca się najpierw trudno rozpuszczalny osad  $\text{AgCl}$ , zgodnie z reakcją:



Gdy praktycznie cała ilość jonów  $\text{Cl}^-$  zostanie wytrącona, nadmiar roztworu  $\text{AgNO}_3$  (jonów  $\text{Ag}^+$ ) wytrąca chromian(VI) srebra(I):



którego brunatnoczerwone 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  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

## Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór o nieznannej zawartości jonów chlorkowych dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy je do trzech kolb stożkowych o poj. 250 mL. Roztwory rozcieńcza się wodą do około 50 mL, dodaje 1 mL 5%-owego roztworu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i miareczkuje mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$  (ciągle mieszając) do wystąpienia trwałego zabarwienia czerwonobrunatnego (pochodzącego od  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), nieznikającego w ciągu 30 sek. Oznaczoną zawartość chlorków oblicza się ze wzoru:

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

gdzie:

$C_{\text{AgNO}_3}$  - stężenie molowe roztworu  $\text{AgNO}_3$  [mol/L],

$V_{\text{AgNO}_3}$  - objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  zużyta w miareczkowaniu [L],

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

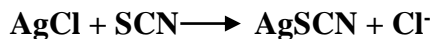
$W$  - współmierność kolby i pipety.

## OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ VOLHARDA

### Zasada metody

Zaletą metody Volharda jest to, że można miareczkować chlorki w środowisku kwaśnym. Nie zawsze można bowiem zobojętnić roztwór tak jak wymaga tego metoda Mohra. Jeśli np. miareczkowanie prowadzimy w obecności metali hydrolizujących ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) roztwór powinien być kwaśny. Metoda ta polega na dodaniu nadmiaru mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$  do zakwaszonego kwasem azotowym ( $\text{HNO}_3$ ) roztworu zawierającego chlorki. Nadmiar dodanego  $\text{AgNO}_3$  odmiareczkuje się następnie mianowanym roztworem  $\text{KSCN}$  w obecności ałunu żelazowo – amonowego jako wskaźnika. Po całkowitym wytrąceniu srebra w postaci  $\text{AgSCN}$ , kropla nadmiaru roztworu tiocyjanianu powoduje powstanie różowego zabarwienia na skutek tworzenia się  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . Jak widzimy w metodzie tej używa się dwóch mianowanych roztworów  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{KSCN}$ . Miano  $\text{KSCN}$  ustala się na mianowany roztwór  $\text{AgNO}_3$ . Roztworem  $\text{KSCN}$  miareczkuje się określoną objętość mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$  w obecności ałunu żelazowo – amonowego. Jest to przykład miareczkowania pośredniego.

W metodzie Volharda miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami:  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgSCN}$  różniącymi się rozpuszczalnością ( $K_{\text{SO AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  a  $K_{\text{SO AgSCN}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ). Trudniej rozpuszczalny jest  $\text{AgSCN}$ . W związku z tym, po odmiareczkowaniu nadmiaru  $\text{AgNO}_3$ , nadmiar dodanego  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zaczyna reagować z uprzednio wytrąconym  $\text{AgCl}$ , na skutek czego pojawiające się zabarwienie  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  w punkcie końcowym zanika:



W tym przypadku zużycie  $\text{KSCN}$  będzie znacznie większe a błąd oznaczenie może dojść nawet do 10%. Aby zapobiec reakcji  $\text{SCN}^-$  z  $\text{AgCl}$  można odsączyć osad  $\text{AgCl}$  przed miareczkowaniem za pomocą  $\text{KSCN}$ . Wygodniej jest jednak dodać do takiego roztworu niewielką ilość nitrobenzenu, chloroformu lub  $\text{CCl}_4$  i „wyklócić” zawiesinę. Dodane związki organiczne ulegają adsorpcji na powierzchni cząstek osadu, lepiej zwilżają osad i oddzielają w ten sposób fazę stałą od roztworu wodnego uniemożliwiając tym samym reakcję jonów  $\text{SCN}^-$  z  $\text{AgCl}$ .

Metodę tę można stosować do oznaczania bromków  $\text{Br}^-$  i jodków  $\text{I}^-$ , przy czym nie trzeba w tym przypadku dodawać nitrobenzenu ponieważ  $\text{AgI}$  i  $\text{AgBr}$  są trudniej rozpuszczalne od  $\text{AgSCN}$ . Podobnie nitrobenzenu nie musimy stosować przy argentometrycznych oznaczeniach  $\text{SCN}^-$ .

### Przygotowanie 0,05 M roztworu KSCN

Około 0,05 M roztwór  $\text{KSCN}$  otrzymuje się przez rozpuszczenie 2,45 g  $\text{KSCN}$  w wodzie i rozcieńczeniu roztworu wodą w kolbie miarowej do 500 ml. W celu ustalenia miana tego roztworu odmierza się 25 mianowanego ok. 0,05 M roztworu  $\text{AgNO}_3$  do kolbki stożkowej o pojemności 250 ml, dodaje 50 ml wody, 1 ml 10% roztworu ałunu żelazowo-amonowego i miareczkuje roztworem  $\text{KSCN}$  do wystąpienia brunatnoczerwonego zabarwienia. Stężenie molowe  $\text{KSCN}$  oblicza się wg wzoru:



$$C_{KSCN} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3}}{V_{KSCN}}$$

gdzie:

$C_{KSCN}$  – stężenie molowe mianowanego KSCN (mol/l = mmol/ml),

$V_{KSCN}$  – objętość zużytego w miareczkowaniu NaOH (ml),

$V_{AgNO_3}$  – objętość wziętego do miareczkowania mianowanego roztworu  $AgNO_3$  (ml),

$C_{AgNO_3}$  – stężenie molowe mianowanego roztworu  $AgNO_3$  (mol/l = mmol/l)

### Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 ml roztwór o nieznannej zawartości jonów chlorkowych dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 ml i przenosimy je do trzech kolb stożkowych (najlepiej z doszlifowanym korkiem) o pojemności 250 ml. Do każdej z nich dodajemy 5 ml roztworu  $HNO_3$  (1+1), rozcieńczamy wodą do ok. 70 ml i dodajemy z biurety tyle 0,1 M roztworu  $AgNO_3$ , aby jego nadmiar wynosił 15-20 ml. Następnie dodajemy 3 ml chloroformu, 1 ml 10% ałunu żelazowo-amonowego zakwaszonego kwasem azotowym (V) i wstrząsamy zawartością kolby w ciągu 1 min w celu skoagulowania osadu. Nadmiar jonów  $Ag^+$  odmiareczkowujemy mianowanym (ok. 0,1 M) roztworem KSCN. Koniec miareczkowania rozpoznajemy po wystąpieniu trwałego brunatnoczerwonego zabarwienia.

Oznaczoną zawartość chlorków oblicza się ze 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 (mg),

$C_{AgNO_3}$  - stężenie molowe roztworu  $AgNO_3$  (mol/l = mmol/ml),

$V_{AgNO_3}$  – objętość dodanego roztworu  $AgNO_3$  (ml),

$C_{KSCN}$  - stężenie molowe roztworu KSCN (mol/l = mmol/ml),

$W$  – współmierność kolby miarowej z pipetą,

$M_{Cl^-}$  - 35,453 – masa molowa jonów  $Cl^-$  (g/mol = mg/mmol)

## Ćwiczenie 5

### KOMPLEKSOMETRIA

#### Sporządzanie mianowanego roztworu EDTA (0,02 mol/L)

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (komplekson III), powszechnie oznaczana skrótem EDTA (tym samym skrótem oznaczany jest także sam kwas – komplekson II), tworzy trwałe połączenia wewnątrzkompleksowe z kationami niemal wszystkich metali. Związek ten można więc stosować do oznaczania kationów wielu metali metodą miareczkowania bezpośredniego i niektórych anionów metodą miareczkowania pośredniego. 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, wysuszonej uprzednio do stałej masy w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ .

Aby sporządzić 1 L roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/L należy odważyć na wadze analitycznej 7,5 g substancji ( $M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 372,254$  g), przenieść ilościowo do kolby miarowej o objętości 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 zdejonizowana.*

#### Oznaczanie twardości wody

Zasada metody polega na kompleksometrycznym oznaczeniu sumarycznej zawartości kationów wapnia i magnezu w wodzie. 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  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  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

Z otrzymanej w butelce próbki wody przenosimy do kolb stożkowych na 250 mL bez rozcieńczania, odmierając biuretą, trzy jej porcje po 50 mL. Do każdej porcji dodajemy 2 mL amonowego roztworu buforowego o  $\text{pH}=10$ , szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkujemy mianowanym 0,02 mol/L roztworem EDTA do uzyskania czysto niebieskiego zabarwienia.

Twardość ogólną badanej wody wyrażamy w stopniach niemieckich ( $1^\circ$  niemiecki = 10 mg  $\text{CaO/L}$ ).

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

gdzie:

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

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

$V$  - objętość próbki miareczkowanej wody [mL],

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

## Oznaczanie wapnia w wodzie

Wapń oznacza się kompleksometrycznie wobec mureksydu lub kalcesu jako wskaźnika. Jony wapnia w roztworze wodnym o pH około 12,5 tworzą z mureksydem i z kalcesem 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 fioletowy (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

Z otrzymanej w butelce próbki wody przenosimy do kolb stożkowych na 250 mL bez rozcieńczania, odmierając biuretą, trzy porcje po 50 mL. Do każdej porcji dodajemy 3 mL 4 mol/L NaOH, szczyptę mureksydu lub kalcesu i miareczkujemy mianowanym 0,02 mol/L roztworem EDTA do uzyskania barwy fioletowej (w przypadku mureksydu) lub barwy niebieskiej (w przypadku kalcesu).

Twardość wapniową badanej wody wyrażamy w stopniach niemieckich na podstawie wzoru:

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

natomiast stężenie jonów wapnia (w mmol/L) w badanej wodzie na podstawie 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 miareczkowanej wody [mL],

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

### Oznaczanie magnezu (metoda pośrednia obliczeniowa)

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

Zawartość magnezu w badanej wodzie (w mmol/L) obliczamy wg wzoru:

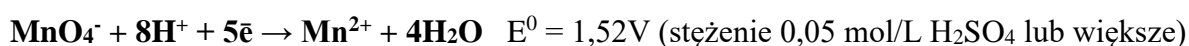
$$C_{Mg^{2+}} = \frac{(V_{EDTA} \cdot C_{EDTA} - V'_{EDTA} \cdot C_{EDTA}) \cdot 1000}{V}$$

## Ćwiczenie 6

# MANGANOMETRIA

Manganometria jest metodą analizy miareczkowej, w której odczynnikiem stosowanym do miareczkowania jest mianowany roztwór  $\text{KMnO}_4$ . Metodą miareczkowania manganometrycznego można oznaczać zarówno związki nieorganiczne jak i organiczne, najczęściej w środowisku kwasowym, ale także w obojętnym lub zasadowym.

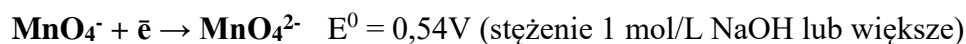
- W środowisku silnie kwasowym jon  $\text{MnO}_4^-$  redukuje się do jonu  $\text{Mn}^{2+}$ :



- W środowisku słabo kwasowym, obojętnym lub słabo zasadowym zachodzi redukcja  $\text{MnO}_4^-$  do  $\text{MnO}_2$ :

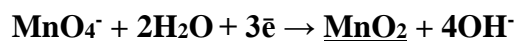


- W środowisku silnie zasadowym zachodzi redukcja  $\text{MnO}_4^-$  do  $\text{MnO}_4^{2-}$ :

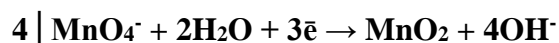


Manganian(VII) potasu nie jest substancją wzorcową i nie można go używać do bezpośredniego przygotowania roztworu mianowanego. Jest on zwykle zanieczyszczony ditlenkiem manganu, a **świeżo sporządzone roztwory  $\text{KMnO}_4$  są nietrwale z następujących powodów:**

- Woda destylowana zawiera niewielkie ilości substancji organicznych (kurz, bakterie, itd.), które powoli redukują  $\text{MnO}_4^-$  do  $\text{MnO}_2$  (środowisko obojętne).



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



Reakcję tę katalizuje  $\text{MnO}_2$ . Aby zatem roztwór  $\text{KMnO}_4$  był trwały nie może zawierać nawet śladowych ilości reduktorów organicznych ani ditlenku manganu.

## Przygotowanie roztworu $\text{KMnO}_4$

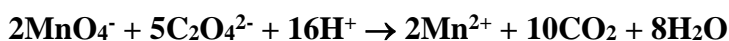
W celu przygotowania 1 L roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu ok. 0,02 mol/L należy odważyć ok. 3,2 g tej soli i rozpuścić ją w wodzie destylowanej. Po dwóch tygodniach, gdy zanieczyszczenia ulegną już utlenieniu, należy roztwór przesączyć przez sącze ze spiekim szklanym w celu usunięcia wydzielonego  $\text{MnO}_2$ . Roztwór tak przygotowany należy przechowywać w ciemnych butelkach, najlepiej z doszlifowanym korkiem, gdyż światło katalizuje reakcję rozkładu  $\text{KMnO}_4$ , a guma i inne substancje organiczne redukują  $\text{KMnO}_4$ . Miano roztworu  $\text{KMnO}_4$  nastawia się na jedną z substancji wzorcowych:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , i inne.

### Nastawianie miana $\text{KMnO}_4$ na $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Odważa się 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 przenosi się ilościowo do kolby miarowej o poj. 100 mL i uzupełnia się wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu 20 mL tego roztworu przenosi się do kolby stożkowej o pojemności 250 mL, dodaje 25 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rozcieńcza wodą destylowaną do około 100 mL i podgrzewa do temp. 70 – 80°C (nie wolno dopuścić do zagotowania). Tak przygotowany roztwór miareczkuje się roztworem  $\text{KMnO}_4$ , którego miano należy ustalić. Początkowo roztwór  $\text{KMnO}_4$  wprowadza się powoli, po kropli, czekając każdorazowo na całkowite odbarwienie się roztworu miareczkowanego (dopóki w roztworze znajduje się niewielkie stężenie jonów  $\text{Mn}^{2+}$  katalizujących reakcję, przebiega ona bardzo wolno), a później w sposób ciągły, aż do uzyskania trwałego różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 60 sek. Stężenie roztworu  $\text{KMnO}_4$  oblicza się na podstawie równania reakcji  $\text{KMnO}_4$  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:

$C_{\text{KMnO}_4}$  - stężenie molowe roztworu  $\text{KMnO}_4$  [mol/L],

$V_{\text{KMnO}_4}$  - objętość roztworu  $\text{KMnO}_4$  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.

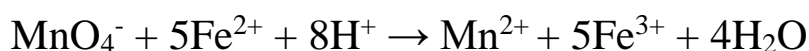
## Ćwiczenie 7

### Oznaczanie żelaza metodą Zimmermanna-Reinhardta

Niektóre istotne minerały zawierające żelazo (limonit, hematyt, magnetyt) rozpuszczają się powoli w HCl a są nierozpuszczalne w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub>. Dlatego pierwszą czynnością w ich analizie jest rozpuszczenie próbki w HCl. Konieczność użycia HCl komplikuje oznaczenie, gdyż jony Cl<sup>-</sup> mogą redukować jony MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> utleniając się do Cl<sub>2</sub>. Nie ma dogodnego sposobu usunięcia jonów Cl<sup>-</sup> w tym stadium analizy, dlatego do roztworu miareczkowanego dodaje się mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta (MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), co zapobiega utlenianiu jonów Cl<sup>-</sup>.

### Zasada oznaczenia

Oznaczenie to polega na redukcji jonów Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> a następnie miareczkowaniu jonów Fe<sup>2+</sup> mianowanym roztworem KMnO<sub>4</sub> w środowisku kwaśnym w obecności odczynnika Zimmermanna-Reinhardta. Redukcję jonów Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> przeprowadza się najczęściej za pomocą chlorku cyny(II) – SnCl<sub>2</sub>, a niewielki nadmiar tego odczynnika usuwa się dodając roztworu chlorku rtęci(II) – HgCl<sub>2</sub>. Do roztworu zawierającego teraz jony Fe<sup>2+</sup>, SnCl<sub>4</sub> oraz Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dodaje się odczynnika Zimmermanna-Reinhardta, zawierającego MnSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Obecność jonów Mn<sup>2+</sup> (MnSO<sub>4</sub>) obniża znacznie potencjał układu MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>, w związku z czym jony Cl<sup>-</sup> obecne w roztworze miareczkowanym nie będą w tych warunkach utleniane. Obecność H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> powoduje powstanie jonów kompleksowych: Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, przez co zmniejsza się stężenie jonów Fe<sup>3+</sup>, a więc zmniejsza się potencjał układu Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, to z kolei ułatwia utlenianie jonów Fe<sup>2+</sup> przez KMnO<sub>4</sub>. Jednocześnie związanie jonów Fe<sup>3+</sup> w bezbarwne kompleksy z SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ułatwia obserwację PK.



## Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór soli żelaza(III) o nieznanym stężeniu dopełniany wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy pipetą trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech zlewek na 600 mL. Każdy z roztworów zakwasza się dodając 10 mL 36% HCl, nakrywa zlewkę szkiełkiem zegarkowym i podgrzewa roztwór prawie do wrzenia. Następnie do gorącego roztworu wprowadza się z pipety SnCl<sub>2</sub>, aż do zaniku żółtego zabarwienia (następuje redukcja Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup>), po czym dodaje jeszcze dwie krople nadmiaru tego odczynnika. Roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej i szybko dodaje 10 mL roztworu HgCl<sub>2</sub>. Powinna się wówczas wydzielić niewielka ilość białego osadu o jedwabistym połysku – Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (kalomel). Wytrącenie się obfitego, gąbczastego lub szarego osadu świadczy o dodaniu zbyt dużej ilości SnCl<sub>2</sub> i taka próbę należy odrzucić, a oznaczenie powtórzyć od początku. Po 3 min dodaje się 25 mL mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta oraz 300 mL świeżo przygotowanej i ostudzonej wody i natychmiast miareczkuje, wprowadzając 0,02 mol/L roztwór KMnO<sub>4</sub> aż do uzyskania różowego zabarwienia, utrzymującego się w ciągu 10 s. Zawartość żelaza w miareczkowanym roztworze obliczyć ze wzoru:

$$m_{Fe} = 5 \cdot V_{KMnO_4} \cdot C_{KMnO_4} \cdot M_{Fe} \cdot W$$

gdzie:

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

$V_{KMnO_4}$  - objętość roztworu KMnO<sub>4</sub> zużyta w miareczkowaniu [L],

$C_{KMnO_4}$  - stężenie molowe mianowanego roztworu KMnO<sub>4</sub> [mol/L],

$W$  - współmierność kolby i pipety,

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

5 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

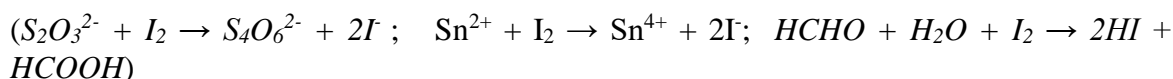
## Ćwiczenie 8

### JODOMETRIA

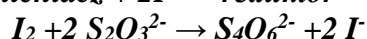
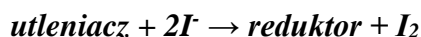
Jodometria jest działem analizy objętościowej, obejmującym miareczkowania z udziałem jodu ( $E_{I_2/2I^-}^0 = 0,535V$ ). Możliwe są oznaczenia zarówno substancji utleniających jak i redukujących. W miareczkowaniach tych stosuje się:

⇒ **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 oznaczają się substancje, których potencjał utleniający jest wyższy od potencjału układu  $I_2/2I^-$ .

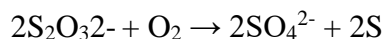


W ten sposób oznaczają się utleniacze takie jak:  $BrO_3^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $H_2O_2$ , Ce(IV), Cu(II), Fe(III).

#### Sporządzanie roztworu $Na_2S_2O_3$ o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Tiosiarczanu 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:

- utleniania jonów  $S_2O_3^{2-}$  tlenem z powietrza, co powoduje spadek jego stężenia:

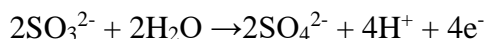
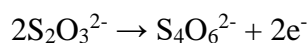


- zakwaszenia roztworu przez  $CO_2$  z powietrza, co powoduje wzrost stężenia:



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 tiosiarczanu mają również bakterie zawarte w tym roztworze.



## Przygotowanie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

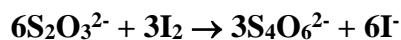
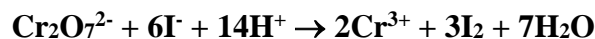
Aby sporządzić 1 L roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L odważa się około 25 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , rozpuszcza w przegotowanej wodzie destylowanej w kolbie o pojemności 1L, dodaje się około 0,1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i po rozpuszczeniu uzupełnia się wodą do kreski. Roztwór przechowuje się w butelce z ciemnego szkła i mianuje się po upływie około dwóch tygodni od jego sporządzenia. Stężenie roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  określa się dokładnie na podstawie reakcji z takimi substancjami jak:  $\text{I}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KMnO}_4$ .

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

Odważa się na wadze analitycznej (w naczynku wagowym) odważkę wysuszonego w temperaturze 130 °C  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  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 przenosi się następnie ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 mL i uzupełnia wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu, 20 mL tego roztworu przenosi się do kolby stożkowej (o pojemności 250 mL) z doszlifowanym korkiem, dodaje 2 g jodku potasu, 50 mL wody destylowanej oraz 20 mL 1 mol/L kwasu siarkowego(VI). Kolbę zakrywa się korkiem (unika się w ten sposób strat jodu przez sublimację), miesza dokładnie jej zawartość i wstawia do ciemnej szafki na 15 min. Po upływie tego czasu miareczkuje się wydzielony jod roztworem tiosiarczanu, którego miano ma być oznaczone. Gdy roztwór przybierze zabarwienie żółtozielone, dodaje się 3 mL świeżo sporządzonego wskaźnika skrobiowego - roztwór przybiera barwę ciemnognatową (jod + skrobia) oraz 50 mL wody destylowanej i miareczkuje dalej aż do zmiany barwy roztworu z ciemnognatowej na jasnoniebieską.



Stężenie molowe roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  obliczamy 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],

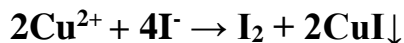
$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  - masa molowa  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (294,22 g/mol)

$W$  - współmierność kolby i pipety,

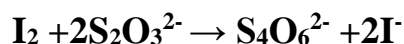
$6$  - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

## Jodometryczne oznaczanie $\text{Cu}^{2+}$

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



Wydzielony jod odmiareczkowuje 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 dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy pipetą trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech kolbek stożkowych na 250 mL zamykanych doszlifowanym korkiem. Do każdej kolbki dodajemy po kropli 1 mol/L kwasu siarkowego(VI) do uzyskania  $\text{pH} \approx 4$  oraz 1,5 – 2 g KI. Zawartość kolbki dokładnie mieszamy i miareczkujemy wydzielony jod mianowanym roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Pod koniec miareczkowania dodajemy 2 mL kleiku skrobiowego jako wskaźnika i kończymy miareczkowanie w momencie zniknięcia niebieskiego zabarwienia roztworu (w roztworze pozostaje białoróżowy osad).

Zawartość miedzi 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.

## Ćwiczenie 9A

### Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza metodą tiocyjanianową

#### Zasada oznaczenia

Spektrofotometria absorpcyjna opiera się na selektywnej absorpcji promieniowania świetlnego o określonej długości fali przez roztwór badanej substancji. Jony żelaza(III) tworzą z jonami tiocyjanianowymi w niezbyt kwaśnym środowisku czerwono zabarwione kompleksy o składzie od  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  do  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ .

Najintensywniejszą barwę mają kompleksy o największej zawartości jonów tiocyjanianowych. O tym, który z kompleksów przeważa w roztworze, decydują stężenia reagentów i pH środowiska. Pomiar prowadzi się w nadmiarze jonów tiocyjanianowych 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.

Najczęściej stosowaną metodą wykonywania oznaczeń spektrofotometrycznych jest metoda krzywej wzorcowej. Polega ona na ustaleniu zależności pomiędzy stężeniem (w określonych granicach) substancji oznaczanej w roztworze a absorpcją promieniowania, wykorzystując roztwory o znanej zawartości oznaczanej substancji. Najczęściej jest to zależność prostoliniowa, opisywana przez podstawowe prawo spektrofotometrii absorpcyjnej, tzn. prawo Beera, które można wyrazić wzorem:

$$A = \log I_0/I_t = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

gdzie:  $A$  – absorpcja,  $I_0$  – natężenie światła padającego na próbkę,  $I_t$  – natężenie światła przepuszczonego,  $l$  – grubość warstwy roztworu,  $c$  – stężenie substancji absorbującej światło,  $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji (wielkość stała, zależna od długości fali światła padającego, natury substancji rozpuszczonej i temperatury).

Z powyższego równania wynika, że absorpcja jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej oraz do grubości warstwy roztworu. Stężenia dobiera się tak, aby stężenie próbki badanej mieściło się w zakresie stężeń roztworów wzorcowych.

#### Odczynniki i roztwory

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

## Wykonanie oznaczenia

### 1. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do 7 kolb miarowych o pojemności 25 mL odmierzyć kolejno **0,0** (próba zerowa); **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 **1,25 mL** roztworu **tiocyjanianu potasu** i wymieszać.

Następnie dodać **1,25 mL** roztworu **2 mol/L HCl** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po wymieszaniu wykonać pomiar absorbancji barwnego roztworu przy długości fali  $\lambda = 470 \text{ nm}$ , stosując roztwór próby zerowej jako odnośnik.

Przygotować jeszcze dwie serie roztworów wzorcowych, zmierzyć absorbancję, obliczyć średnią wartość absorbancji dla każdego roztworu wzorcowego.

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

Roztwory dokładnie wymieszać i wykonać pomiar absorbancji **A** badanego roztworu przy długości fali  $\lambda = 470 \text{ nm}$ . stosując roztwór próby zerowej jako odnośnik.

*Uwaga: Ze względu na to, że barwne roztwory żelaza są nietrwałe, oznaczenie należy przeprowadzić w czasie nie przekraczającym 30 minut od dodania odczynników.*

### Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenie żelaza **c** (w **mg/L**) w poszczególnych próbkach do krzywej wzorcowej.
2. Sporządzić wykres krzywej wzorcowej w układzie **A =f(c)**.
3. Wyznaczyć średnie równanie prostej i obliczyć zawartość żelaza w badanej próbce w **mg /L**
4. Obliczyć masę żelaza (w **mg**) w pierwotnej próbce otrzymanej do analizy (wynik przedstawić jako: wartość średnia  $\pm$  odchylenie standardowe).

