

ETAP III B – 04.04.2018 r. Godz. 11.00-14.00

Miareczkowanie strąceniowe

Wprowadzenie

Analiza miareczkowa strąceniowa jest oparta na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych związków o ściśle określonym składzie stechiometrycznym. Muszą one powstawać szybko i łatwo opadać na dno naczynia. Wytrącanie osadu następuje podczas dodawania titranta do roztworu substancji oznaczanej. W analizie strąceniowej wykorzystuje się niektóre reakcje stosowane również w analizie wagowej. Zasadnicza różnica pomiędzy obiema metodami polega jednak na tym, że w analizie wagowej osad się waży, a w miareczkowej mierzy się objętość dodanego titranta. W analizie miareczkowej ilość dodanego titranta musi być równoważna chemicznie ilości składnika oznaczanego, natomiast w analizie wagowej dodaje się namiar odczynnika wytrącającego w celu zmniejszenia rozpuszczalności wytrącanego osadu.

Argentometria jest działem strąceniowej analizy miareczkowej, w której oznaczanie substancji prowadzi się przez miareczkowanie mianowanym roztworem soli srebra (najczęściej AgNO_3). Miano roztworu jonów srebra oznacza się stosując jako substancje wzorcową NaCl lub KCl . Koniec miareczkowania strąceniowego stwierdza się najczęściej stosując odpowiednie wskaźniki, które dobiera się indywidualnie do danej metody.

Stosowane są różne sposoby oznaczania punktu równoważności (PR) reakcji.

Np. podczas oznaczania jonów chlorkowych w roztworze tymi metodami mogą być:

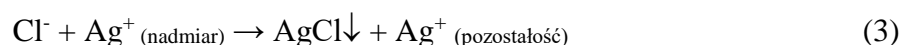
- miareczkowanie bezpośrednie z zastosowaniem chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4) jako wskaźnika (**metoda Mohra**)

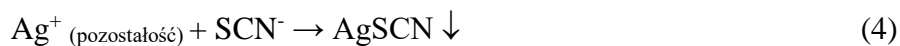


W obojętnym roztworze, po wytrąceniu wszystkich jonów chlorkowych (*reakcja 1*), tworzy się ceglastoczerwony osad Ag_2CrO_4 (*reakcja 2*) – zaobserwowanie tego procesu oznacza koniec miareczkowania. Metodą tą można także oznaczyć bromki. Nie można metodą Mohra oznaczać jodków i tiocyjanianów, gdyż AgI oraz AgSCN silnie adsorbują jony chromianowe, przez co punkt końcowy nie jest wyraźny.

- odmiareczkowanie pozostałości odczynnika (**metoda Volharda**)

Metoda Volharda jest bezpośrednią metodą oznaczania jonów srebra za pomocą miareczkowania kwaśnego roztworu zawierającego jony srebra mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu (lub potasu) w obecności jonów Fe^{3+} jako wskaźnika.





Metodę tę, tym razem jako metodę pośrednią, można wykorzystać do oznaczania chlorków, bromków lub jodków w środowisku kwaśnym. Polega ona na strąceniu odpowiedniego halogenku nadmiarem mianowanego roztworu azotanu(VI) srebra (*reakcja 3*) i odmiareczkowaniu nadmiaru jonów srebra mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu (*reakcja 4*). Wskaźnikiem są jony Fe^{3+} dodane w postaci zakwaszonego roztworu siarczanu(VI) amonu i żelaza(III) (tradycyjnie – ałun żelazowo-amonowy, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), które tworzą z pierwszą kroplą nadmiaru roztworu tiocyjanianu czerwony kompleks $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ (*reakcja 5*).

Zadanie laboratoryjne (20 pkt)

W kolbce o objętości 100 ml znajduje się nieznaną ilość bromków w roztworze (**próbka kontrolna**). Dysponując zestawem do analizy znajdującym się na stanowisku, obejmującym:

- mianowany roztwór NaCl o stężeniu $0,1000 \text{ mol/dm}^3$,
- roztwór AgNO_3 ,
- roztwór NH_4SCN ,
- roztwór HNO_3 o stężeniu 2 mol/dm^3 ,
- 5% roztwór K_2CrO_4 ,
- roztwór siarczanu(VI) amonu i żelaza(III) (ałun żelazowo-amonowy),
- zestaw do miareczkowania,
- kolbki stożkowe, pipety 10 i 20 ml, cylindry miarowe, gruszka,
- woda destylowana,

przeprowadź analizę strąceniową miareczkową w celu oznaczenia ilości (g) bromków w wydanej próbce kontrolnej.

Polecenia:

- A. Oznacz miano roztworu AgNO_3 znajdującego się na stanowisku stosując metodę Mohra. Wyniki analizy podaj w tabeli A.
- B. Oznacz miano roztworu NH_4SCN metodą bezpośredniego miareczkowania roztworu AgNO_3 . Wyniki analizy podaj w tabeli B.
- C. Oznacz zawartość bromków w próbce kontrolnej metodą Volharda. Wyniki analizy podaj w tabeli C.
- D. Rozwiąż zadanie analityczne:

Oznaczanie zawartości Zn można wykonać miareczkując roztwór zawierający jony Zn^{2+} za pomocą roztworu heksacyjanożelazianu(II) potasu wobec difenyloaminy jako

wskaźnika. Reakcja polega na wytrącaniu się nierozpuszczalnego heksacyjanożelazianu(II) cynku i potasu ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$), czemu towarzyszy zmiana potencjału redoks w roztworze i w efekcie, zmiana barwy wskaźnika. W celu oznaczenia zawartości cynku w rudzie próbkę minerału o masie 1,000 g rozpuszczono i uzupełniono do obj. 100 ml. Pobrano 10 ml roztworu, do których dodano 40 ml heksacyjanożelazianu(II) potasu o stęż. 0,02 M. Nadmiar reagenta odmiareczkowano za pomocą roztworu siarczanu(VI) cynku(II) o stęż. 0,02 M zużywając 37,5 ml titranta. Oblicz procentową zawartość cynku w rudzie.

Masy molowe [g/mol]:

Zn – 65,39; K – 39,098; Fe – 55,85; C – 12,011; N – 14,007; S – 32,06; O – 16.

Przepisy oznaczeń

1. Oznaczanie miana roztworu azotanu(V) srebra(I) metodą Mohra.

Wykonanie oznaczenia

Do trzech kolbek stożkowych odpipetować po 10 ml roztworu NaCl o stężeniu $0,1000 \text{ mol/dm}^3$, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml, dodać 1 ml (cylindrem) 5% roztworu K_2CrO_4 jako wskaźnika i miareczkować mianowanym roztworem $AgNO_3$ do wystąpienia czerwono-brunatnego zabarwienia roztworu nieznikającego przez około 20 sekund.

Ustalenie punktu końcowego miareczkowania ułatwia porównanie miareczkowanego roztworu z tzw. świadkiem, czyli roztworem porównawczym zawierającym osad $AgCl$ ze wskaźnikiem.

Oznaczenie wykonaj 3 razy, podaj średnią arytmetyczną w tabeli A.

2. Oznaczanie miana roztworu rodanku amonu metodą bezpośredniego miareczkowania roztworu $AgNO_3$.

Wykonanie oznaczenia

Aby ustalić miano roztworu NH_4SCN należy odpipetować do trzech kolb stożkowych po 20 ml mianowanego roztworu $AgNO_3$ (oznaczonego w p.1), dodać 100 ml wody, dodać 1 ml (cylindrem) roztworu soli żelaza(III) jako wskaźnika i miareczkować roztworem NH_4SCN , do wystąpienia czerwonego zabarwienia.

Oznaczenie wykonaj 3 razy, podaj średnią arytmetyczną w tabeli B.

3. Oznaczanie zawartości bromków w roztworze wydany do analizy metodą Volharda

Wykonanie oznaczenia

Zadanie kontrolne dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolbek stożkowych odpipetować po 20 ml roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml, dodać 20 ml 2M HNO₃ (cylindrem) oraz 20 ml mianowanego roztworu AgNO₃ (roztwór mianowany należy dodawać za pomocą pipety jednomiarowej o pojemności 20 ml). Następnie dodać cylindrem około 2 ml wskaźnika (roztwór FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O) i odmiareczkować nadmiar jonów srebra mianowanym roztworem NH₄SCN o stężeniu oznaczonym w p.2 aż do wystąpienia trwałego czerwonego zabarwienia.

Oznaczenie wykonaj 3 razy, podaj średnią arytmetyczną w tabeli C.

Uwagi praktyczne:

Analiza miareczkowa jest metodą prostą. Jednak podczas jej stosowania można popełnić szereg błędów wpływających na efekt końcowy doświadczenia. Dlatego w praktyce bardzo ważne jest zastosowanie kilku zasad:

1. Każdorazowo przed miareczkowaniem nowym titrantem biuretę przemywa się 2-3 razy wodą destylowaną i raz roztworem mianowanym. Zapobiega to rozcieńczaniu roztworu mianowanego wodą, pozostającą zwykle na ściankach i w końcówce biurety.
2. Początkowo należy napełnić biuretę nieco powyżej kreski zerowej roztworem mianowanym. Roztwór mianowany można wlewać przez lejek, pamiętając jednak o wyjęciu lejka zaraz po nalaniu roztworu, aby w czasie miareczkowania nie spływały z niego do biurety krople roztworu.
3. Należy całkowicie usunąć powietrze z końcówki biurety, zastępując je roztworem.
4. Po wprowadzeniu roztworu mianowanego oraz odpowietrzenia biurety należy doprowadzić poziom roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej, wylewając nadmiar roztworu do podstawionego naczynia. Nie dopełniać biurety w trakcie miareczkowania
5. Kroplę pozostałą na biurecie usuwa się poprzez dotknięcie końcem biurety do naczynia. Nigdy w tym celu nie używamy bibuły.
6. Każde miareczkowanie należy zaczynać od poziomu zerowego, co zmniejsza niedokładność odczytu związanego z podziałką.
7. Roztwór z biurety należy podawać małymi porcjami, nie śpiesząc się. Po dodaniu każdej porcji titranta roztwór miareczkowany należy wymieszać.
8. Każdorazowo przed odmierzeniem nowego odczynnika szkło należy umyć, wypłukać wodą wodociągową oraz wodą destylowaną. Jeżeli odmierza się roztwory mianowane, szkło należy przepłukać także niewielką ilością roztworu mianowanego.
9. Należy oszczędnie gospodarować otrzymanymi odczynnikami – muszą one wystarczyć na wykonanie całego oznaczenia.