



Miareczkowanie wytrąceniowe

Analiza miareczkowa wytrąceniowa jest oparta na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych związków o ściśle określonym składzie. Muszą one powstawać szybko i łatwo opadać na dno naczynia. Wytrącanie osadu następuje podczas dodawania titranta do roztworu substancji oznaczanej. W analizie wytrąceniowej 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 równa ilości składnika oznaczanego, natomiast w analizie wagowej dodaje się namiar odczynnika wytrącającego w celu zmniejszenia rozpuszczalności wytrącanego osadu.

Argentometria jest działem wytrąceniowej analizy miareczkowej, w której oznaczanie substancji prowadzi się przez miareczkowanie mianowanym roztworem soli srebra (najczęściej AgNO_3). Można go przygotować przez:

- rozpuszczenie w wodzie odważki AgNO_3 o wysokim stopniu czystości,
- przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra w około 30% HNO_3 ; po rozpuszczeniu srebra roztwór odparowuje się w celu usunięcia tlenków azotu.

Miano roztworu oznacza się stosując jako substancje wzorcową NaCl lub KCl .

Koniec miareczkowania wtrąceniowego stwierdza się najczęściej stosując odpowiednie wskaźniki, które dobiera się indywidualnie do danej metody.

Stosowane są różne sposoby oznaczania punktu równoważności reakcji.



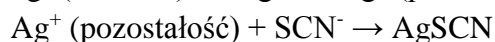
- zaobserwowanie momentu zaprzestania tworzenia się osadu (metoda Gay – Lussaca),
- miareczkowanie bezpośrednie z zastosowanie chromianu potasowego (K_2CrO_4) jako wskaźnika. W obojętnym roztworze po wytrąceniu wszystkich jonów chlorkowych tworzy się ceglastoczerwony osad Ag_2CrO_4 (metoda Mohra),



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

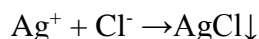
– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

- zastosowanie wskaźników adsorpcyjnych najczęściej fluoresceiny i eozyny (metoda Fajansa),
- zastosowanie odmiareczkowania pozostałości odczynnika (metoda Volharda)

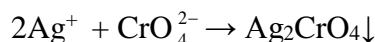


Punkt równoważności tej reakcji rozpoznaje się za pomocą wskaźnika Fe^{3+} (ałun żelazowo-amonowy). Po całkowitym strąceniu srebra roztwór zabarwia się na kolor czerwony wskutek tworzenia się rodanku żelazowego.

Oznaczanie chlorków metodą Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu chlorku mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności K_2CrO_4 jako wskaźnika. Gdy praktycznie cała obecna w roztworze ilość jonów chlorkowych Cl^- wydzieli się w postaci chlorku srebra:



nadmiar roztworu AgNO_3 powoduje wytrącenie chromianu (VI) srebra

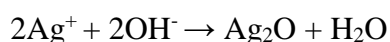


którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje pK (punkt końcowy).

Odczyn roztworu powinien być obojętny, gdyż w roztworze kwaśnym jony H^+ łączą się z jonami CrO_4^{2-} tworząc jony HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Powoduje to zmniejszenie stężenia jonów CrO_4^{2-} , a w bardziej kwaśnych roztworach osad nie wytrąca się wcale, ponieważ Ag_2CrO_4 jako sól słabego kwasu, ulega rozpuszczaniu w kwaśnych roztworach. W roztworach silnie zasadowych $\text{pH} > 10,5$ wytrąca się osad Ag_2O



Metody Mohra nie można stosować do oznaczania chlorków w obecności anionów tworzących się w roztworach obojętnych trudno rozpuszczane sole srebra (Br^- , I^- , AsO_4^{3-} ,



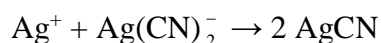
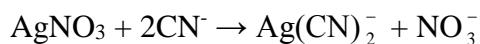
Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

PO₄³⁻, CO₃²⁻), kationów tworzących trudno rozpuszczalne chromiany (VI) (Ba²⁺, Pb²⁺) oraz substancji redukujących AgNO₃ do srebra metalicznego (Fe³⁺).

Metodą tą można oznaczyć bromki. Nie można natomiast oznaczać jodków i tiocyjanianów, gdyż AgI i AgSCN silnie adsorbują jony chromianowe, przez co punkt końcowy nie jest wyraźny.

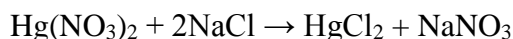
Można tę metodę stosować do oznaczania srebra przez dodanie nadmiaru mianowanego roztworu NaCl, który odmiareczkuje się roztworem AgNO₃



Zmętnienie roztworu to punkt końcowy miareczkowania.

Merkurymetria

Stosuje się mianowany roztwór azotanu lub nadchloranu rtęciowego



Wskaźniki merkurymetrii:

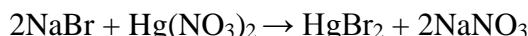
- nitroprusydek sodowy – tworzy bezbarwny osad Hg²⁺,
- dwufenylokarbazon – fioletowo- niebieski kompleks,
- α- nitrozo-β-naftol – tworzy czerwony wewnątrzkompleksowy związek z Hg²⁺.

Metodą tą można oznaczać aniony (chlorki, bromki, jodki, cyjanki, rodanki) za pomocą bezpośredniego miareczkowania w środowisku kwaśnym.

Miano Hg(NO₃)₂ nastawia się na NaCl (odważkę) lub mianowany roztwór rodanku amonu.



Oznaczanie bromków



Zadanie:

Do zmiareczkowania 20 cm³ próbki zawierającej Br⁻, pobranej z kolby na 100 cm³ zużyto 16,5 cm³ 0,01 molowego roztworu Hg(NO₃)₂. Oblicz zawartość Br⁻ w analizowanym roztworze.

Odpowiedź

1000 cm³ - 0,01 mola

1 mol Hg(NO₃)₂ – 2 mole Br⁻

16,5 cm³ – x moli

0,000165 mola - x moli

x = 0,000165 mola

x = 0,00033 mola

0,00033 mola – 20 cm³

x moli – 100 cm³

x = 0,00165 mol

0,00165 · 79,909 = 0,13 g

M_{Br} = 79,909 g/mol

Zadania

1. Miareczkowano 25 ml roztworu NaCl o stęż. 0,1M roztworem AgNO₃ o stęż. 0,1M. Obliczyć pCl po dodaniu 10 ml, 25 ml i 35 ml r-ru AgNO₃ (K_{SOAgCl} = 1,78 · 10⁻¹⁰).
2. Podczas oznaczania zawartości jonów bromkowych metodą Mohra do roztworu badanego dodano chromianu(VI) potasu jako wskaźnika. Stęż. molowe jonów chromianowych (VI) w próbce, pod koniec miareczkowania, wynosiło 1 · 10⁻⁴ mol/dm³, objętość próbki w kolbie-100 ml. Titrantem był roztwór AgNO₃ o stęż. 0,01M. Oblicz przybliżony błąd systematyczny miareczkowania, wynikający z rozpuszczalności chromianu (VI) srebra, wyrażony w ml roztworu AgNO₃ (zaniedbaj rozpuszczalność AgCl, zmianę objętości roztworu wywołaną dodawaniem kolejnych porcji titranta i wpływ siły jonowej roztworu). K_{SOAg₂CrO₄} = 10⁻¹¹
3. Oznaczanie zawartości Zn można wykonać miareczkując roztwór zawierający jony Zn²⁺ za pomocą roztworu heksacyjanożelazianu (II) potasu wobec difenyloaminy jako wskaźnika. Reakcja polega na wytrącaniu się nierozpuszczalnego heksacyjanożelazianu



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

(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 cm³. Pobrano 10 cm³ roztworu, do których dodano 40 cm³ heksacyjanożelazianu (II) potasu o stęż. 0,02M. Nadmiar reagenta odmiareczkowano za pomocą roztworu siarczanu (VI) cynku (II) o stęż. 0,02M zużywając 30 cm³ titranta. Oblicz procentową zawartość cynku w rudzie.

4. 50ml roztworu HCl o $d=1,01\text{g/ml}$ rozcieńczono w kolbie miarowej do objętości 200 ml. Pobrano próbkę o obj. 20 ml i zmiareczkowano wobec difenylokarbazonu, zużywając 27,3 ml roztworu $Hg(NO_3)_2$ o stęż. 0,05075M. Obliczyć stężenie procentowe kwasu solnego.
5. Na zmiareczkowanie cyjanków metodą Liebiga zużyto 25,10 ml roztworu $AgNO_3$ o stęż. 0,1004M. Następnie dodano jeszcze 50 ml roztworu $AgNO_3$ i odsączono osady, a nadmiar jonów Ag^+ zmiareczkowano wobec ałunu amonowo-żelazowego jako wskaźnika, zużywając 14,72 ml roztworu KSCN o stęż. 0,1022M. Ile mmoli i mg KCN i KCl zawierał analizowany roztwór?
6. Próbkę zawierającą Al i Fe rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej o poj. 100 ml. Z 10 ml tego roztworu wytrącono amoniakiem jony obu metali w postaci wodorotlenków. Po wyprażeniu otrzymano osad o masie 0,1796g. W drugiej porcji 10ml roztworu oznaczono jony Fe^{2+} , zużywając 23,5 ml 0,1168M $KMnO_4$. Ile gramów Al i Fe znajdowało się w próbce?