

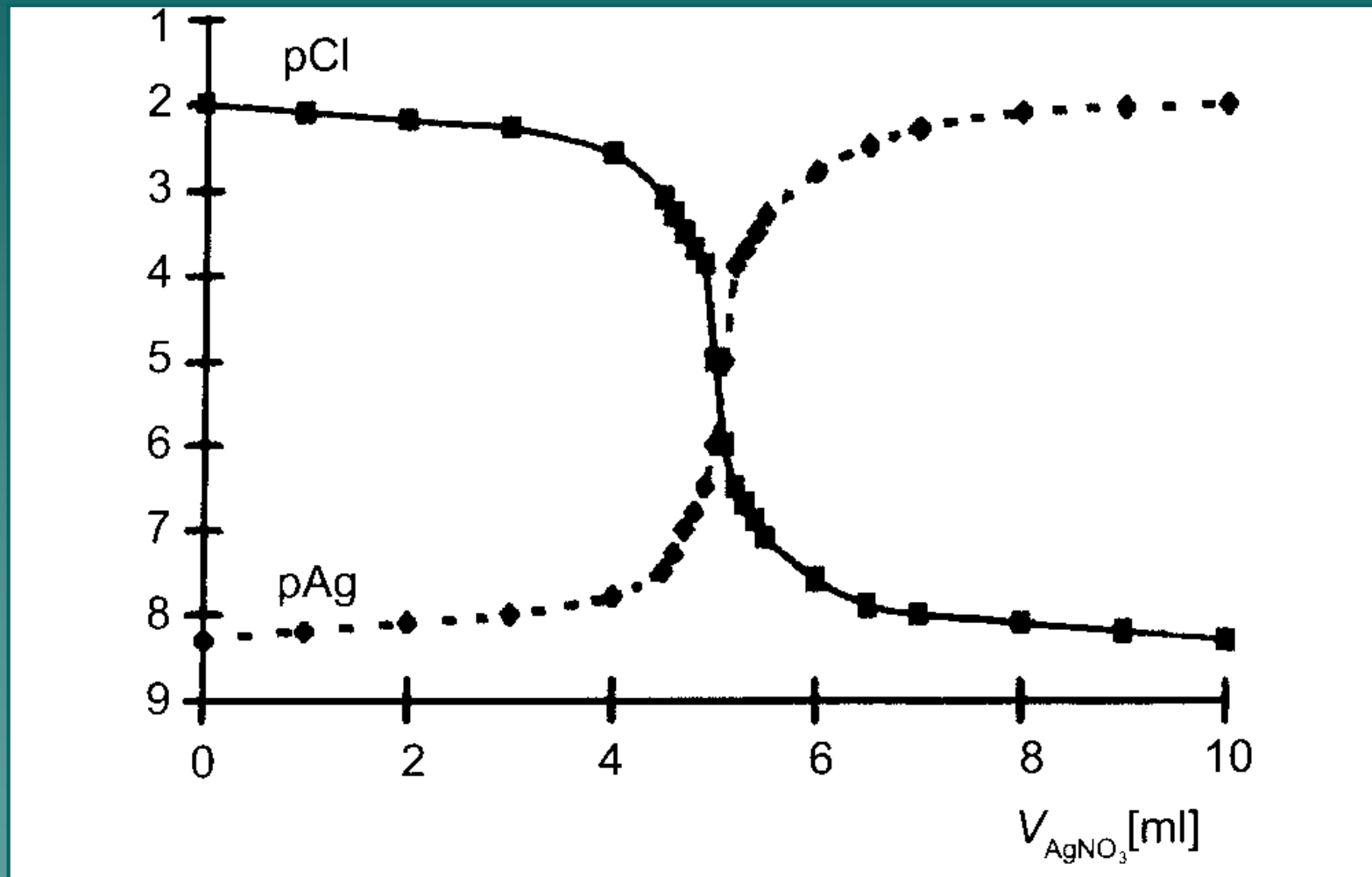
## MIARECZKOWE METODY WYTRĄCENIOWE (precypitometria)

### Ogólna charakterystyka metody

- polega na wydzieleniu oznaczanej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu za pomocą mianowanego roztworu odpowiedniej innej substancji.
- Koniec miareczkowania następuje w momencie, gdy miareczkowany roztwór praktycznie nie zawiera już oznaczanego składnika.
- punkt końcowy ustala się stosując odpowiedni dla danego oznaczenia wskaźnik lub – rzadziej – obserwując, czy kolejna dodana kropla odczynnika wytrąca jeszcze nową porcję osadu.
- historycznie pierwszą miareczkowaną metodą strąceniową była metoda zastosowana przez Gay – Lussaca do oznaczania zawartości srebra w stopach służących np. do wyrobu monet.

# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Krzywe miareczkowania wytrąceniowego

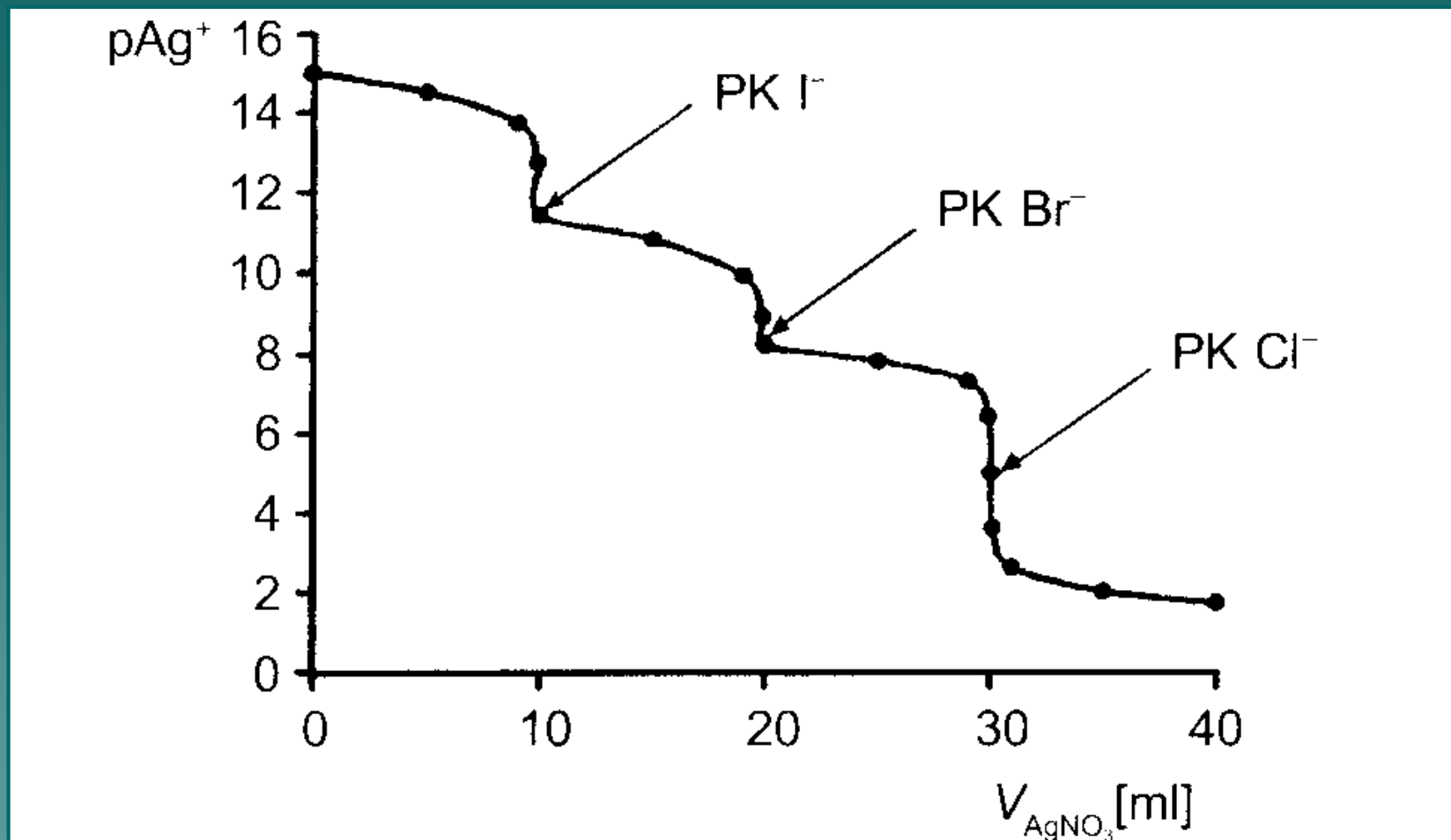


# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

Obliczanie punktów krzywej miareczkowania wytrąceniowego

| Lp. | Liczba dodawanych ml AgNO <sub>3</sub> | Etap miareczkowania | Stężenie Cl <sup>-</sup> [mol l <sup>-1</sup> ]  | Wzór do obliczania pCl                     | pCl                | Uwagi                 |
|-----|--|---------------------|--|--|--------------------|-----------------------|
| 1   | 0                                      | 0                   | 0,1  | $pCl = -\lg[Cl^-]$                         | 1                  | } Skok miareczkowania |
| 2   | 50                                     | I                   | 0,033  | $pCl = -\lg[Cl^-]$                         | 1,5                |                       |
| 3   | 90                                     |                     | $5 \cdot 10^{-3}$                                |  | 2,3                |                       |
| 4   | 99                                     |                     | $5 \cdot 10^{-4}$                                |  | 3,3                |                       |
| 5   | 99,9                                   |                     | $5 \cdot 10^{-5}$                                |  | 4,3                |                       |
| 6   | 100                                    |                     | II (PR)  |  | $\sqrt{Ir_{AgCl}}$ |                       |
| 7   | 100,1                                  | III                 | Stężenie [Ag <sup>+</sup> ]<br>$5 \cdot 10^{-5}$ | $pCl = pIr_{AgCl} + \lg[Ag^{\frac{+}{2}}]$ | 5,7                |                       |
| 8   | 101                                    |                     | $5 \cdot 10^{-4}$                                |  | 6,7                |                       |
| 9   | 110                                    |                     | $5 \cdot 10^{-3}$                                |  | 7,7                |                       |

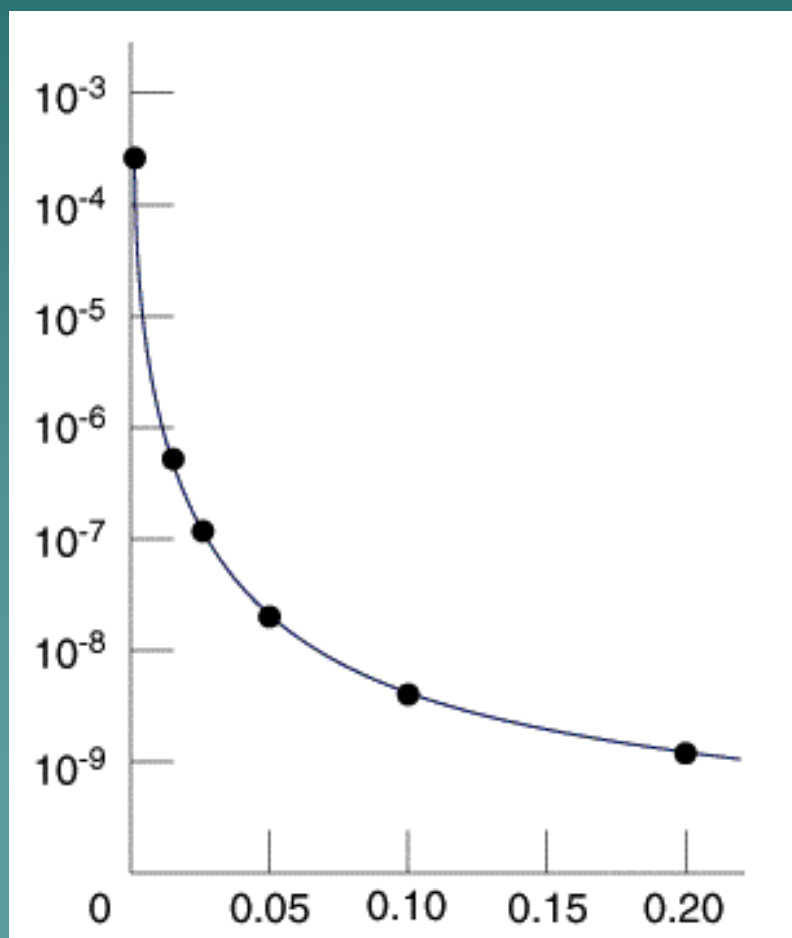
# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne



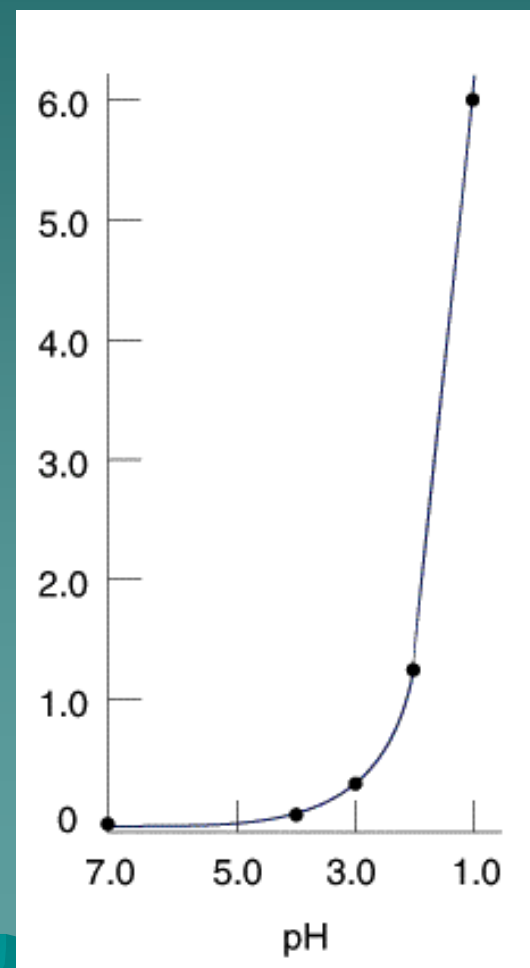
Teoretycznie obliczona krzywa miareczkowania równomolowej mieszaniny jonów chlorkowych, bromkowych i jodkowych.

## Wpływ czynników na rozpuszczalność

Efekt wspólnego jonu na rozpuszczalność  $\text{CaF}_2$  ( $\text{mol/dm}^3$ ) w funkcji stężenie  $\text{NaF}$



Efekt wpływu pH na rozpuszczalność  $\text{CaF}_2$  ( $\text{mol/dm}^3$ ):



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Warunek wytrącenia osadu



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

Czy wtrąci się osad w roztworze:

**0.5 M AgNO<sub>3</sub> + 1.0 · 10<sup>-10</sup> M NaCl**

$$Q_o = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0.5 \cdot 1.0 \cdot 10^{-10} = 5.0 \cdot 10^{-11}$$

$$Q_o < K_{sp} \quad \text{brak osadu}$$

Przy jakim stężeniu NaCl wytrąci się osad?

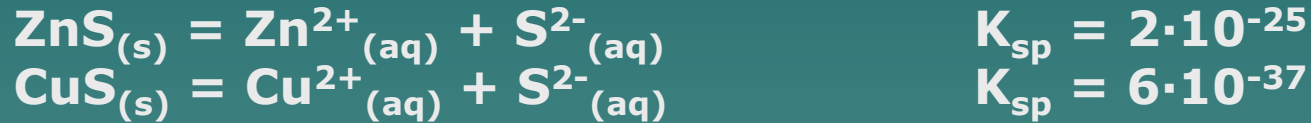
$$Q_o = K_{sp} \quad \text{początek pojawiania się osadu}$$

$$Q_o = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0.5 \cdot x = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

## Rozdział jonów metodą wytrącania

Roztwór zawierający mieszaninę  $0.5 \text{ M Zn}^{2+}$  oraz  $0.5 \text{ M Cu}^{2+}$   
Czy jest możliwe rozdzielanie z wykorzystaniem trudno rozpuszczalnych siarczków?



Dodając porcjami roztworu  $\text{Na}_2\text{S}$  rozpocznie się proces wydzielania osadu. O jakim składzie?

$$K_{sp} = 6 \cdot 10^{-37} = [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 0.5 \cdot x$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.2 \cdot 10^{-36} \text{ M}$$

$$Q_o(\text{ZnS}) = 6 \cdot 10^{-37} < Q_o(\text{CuS}) = 2 \cdot 10^{-25}$$

**CuS** rozpocznie się wytrącać jako pierwszy  
**ZnS** nie będzie się wytrącał dopóty dopóki będą jony miedziowe w wystarczająco wysokim stężeniu

## ARGENTOMETRIA

### Roztwór mianowany stosowany w argentometrii

Mianowany roztwór azotanu (V) srebra (I) można otrzymać:

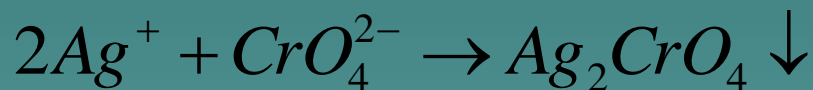
- bezpośrednio przez rozpuszczanie w wodzie określonej odważki  $\text{AgNO}_3$ .
- lub przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra w kwasie azotowym i ogrzewaniu do odbarwienia - w celu usunięcia tlenków azotu.



## PRZYKŁADY OZNACZEŃ ARGENTOMETRYCZNYCH

### Oznaczanie chlorków metodą Mohra

- Do obojętnego roztworu chlorku dodaje się pewną ilość chromianu (VI) potasu jako wskaźnika, a następnie miareczkuje mianowanym roztworem azotanu (V) srebra (I).



- Chromian (VI) srebra (I) jest solą lepiej rozpuszczalną niż AgCl, toteż stężenie jonów  $Ag^+$  w punkcie równoważnikowym miareczkowania nie wystarcza do spełnienia iloczynu rozpuszczalności  $Ag_2CrO_4$ .
- Pojawienie się zabarwienia pochodzącego od chromianu (VI) srebra (I) nie następuje dokładnie w punkcie równoważnikowym, lecz po wprowadzeniu pewnego nadmiaru roztworu  $AgNO_3$ , co powoduje nieznaczny błąd miareczkowania.



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

- Znając iloczyn rozpuszczalności  $\text{AgCl}$  i  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , można obliczyć, jakie powinno być w roztworze stężenie chromianu (VI) srebra (I) zaczął się wytrącać dokładnie w punkcie równoważnikowym:

$$K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^{-2} = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- Odczyn miareczkowanego roztworu powinien być obojętny, ponieważ w roztworze kwasowym jony wodorowe łączą się z jonami  $\text{CrO}_4^{2-}$ , tworząc jony  $\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  co powoduje zmniejszenie stężenia jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  i dalsze zwiększenie błędu miareczkowania, a w bardziej kwasowych roztworach osad nie wytrąca się.



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

- W roztworach zasadowych następuje wytrącanie się tlenku srebra (I):



- W oznaczaniu chlorków metodą Mohra przeszkadzają inne aniony, które tworzą w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebra (I) (bromki, jodki, węglany, ortofosforany), kationy tworzące trudno rozpuszczalne chromiany (VI) oraz substancje redukujące  $AgNO_3$  do srebra metalicznego (np. żelaza II).
- Metodą tą można również oznaczać bromki
- Można ją również wykorzystać do oznaczania jonów srebra (I): do badanej analizy dodaje się w nadmiarze mianowanego roztworu chlorku sodu, a nie przereagowaną jego ilość odmiareczkuje się mianowanym roztworem  $AgNO_3$ .

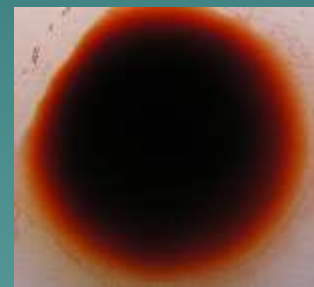
## Oznaczanie chlorków metodą Volharda

➤ Do roztworu chlorków uprzednio zakwaszonego kwasem azotowym (V) dodaje się nadmiar mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Po całkowitym wytrąceniu chlorków nadmiar  $\text{AgNO}_3$  odmiareczkuje się mianowanym roztworem  $\text{NH}_4\text{SCN}$  wobec jonów  $\text{Fe}^{3+}$ . Najczęściej używa się w tym celu siarczanu (VI) amonu żelaza (III).

➤ Po wytrąceniu nadmiaru jonów srebra w postaci  $\text{AgSCN}$  kropla nadmiaru tiocyjanianu powoduje powstanie czerwonego zabarwienia od utworzonego czerwonego kompleksu  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ .

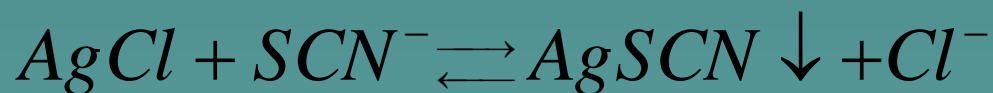
➤ Objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  przypadająca na chlorki stanowi różnicę dodanej objętości roztworu  $\text{AgNO}_3$  i objętość odmiareczkowanej roztworem tiocyjanianu.

➤ Zaletą metody Volharda jest możliwość miareczkowania chlorków w środowisku kwasowym. W metodzie tej nie przeszkadzają takie aniony, jak  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , czy  $\text{AsO}_4^{3-}$ , które nie tworzą osadów z jonami  $\text{Ag}^+$  w kwasowym środowisku, oraz kationy ulegające hydrolizie w środowisku obojętnym.



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

- Z tych powodów metoda ta jest najbardziej selektywną w oznaczaniu chlorków. Przeszkadzają tutaj natomiast aniony  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$  i tworzące z jonami  $\text{Ag}^+$  trudno rozpuszczalne osady.
- Uchwycenie punktu końcowego miareczkowania w tej metodzie jest bardzo trudne. Pomimo przekroczenia punktu równoważnikowego roztwór stale odbarwia się po dodaniu każdej nowej porcji tiocyjanianu, przy energicznym mieszaniu odbarwienie to następuje szybciej.
- Zjawisko to można wytłumaczyć następująco: miareczkowany roztwór styka się z dwoma osadami –  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgSCN}$  o różnych iloczynach rozpuszczalności.



$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{I_{\text{AgCl}}}{I_{\text{AgSCN}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-12}} = 1,1 \cdot 10^2 = 110$$



## Oznaczanie chlorków metodą Fajansa – Hassela

- metoda Fajansa – Hassela polega na wykorzystaniu właściwości adsorpcyjnych fluorowcowych pochodnych związków srebra (I).
- W PR miareczkowania następuje zmiana ładunku na powierzchni osadu i adsorpcja wskaźnika, czemu towarzyszy zmiana zabarwienia. Zmiana ładunku na powierzchni osadu jest związana z rodzajem ładunku adsorbowanych jonów.
- Skład osadu można wyrazić wzorem:



- Po zakończonym miareczkowaniu, kiedy w roztworze znajduje się nadmiar jonów  $\text{Ag}^+$ , jako jony wspólne z osadem, ulegają adsorpcji i powierzchnia osadu ma ładunek dodatni

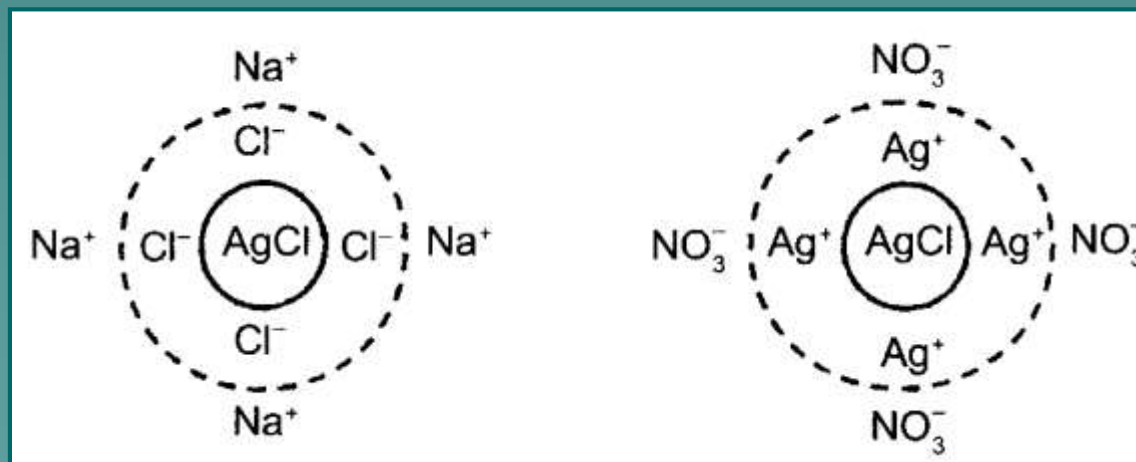


# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

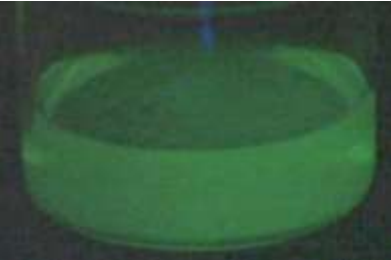
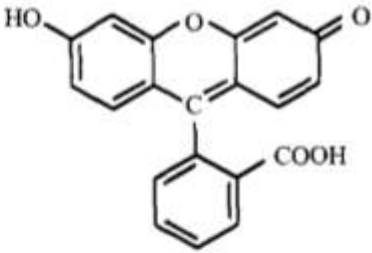
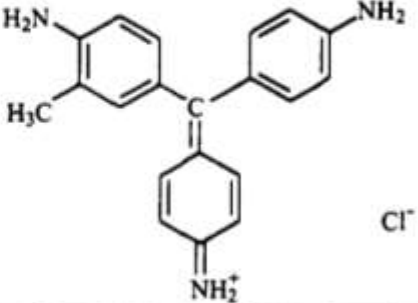
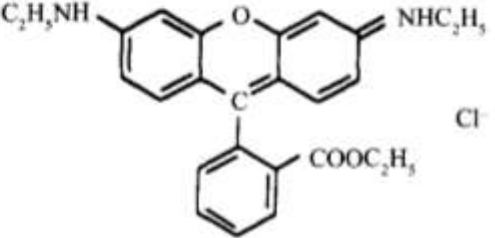
- warstwa przeciwjonów jest adsorbowana słabo i może być łatwo zastąpiona przez inne jony. Silniej od jonów azotanowych ( $\text{V}$ ) są adsorbowane aniony wskaźników adsorpcyjnych.
- Zastąpienie jonu  $\text{NO}_3^-$  przez anion fluorescencyjny, która jest bardzo słabym kwasem, jest związane z powstaniem na powierzchni osadu zabarwionego na kolor czerwony związku srebra (I) z fluoresceiną.
- Działanie wskaźników adsorpcyjnych można zrozumieć rozpatrując osad chlorku srebra tuż przed zakończeniem wytrącania chlorków za pomocą  $\text{AgNO}_3$  i zaraz po wytrąceniu. Przed zakończeniem wytrącania i w środowisku zawierającym jony chlorkowe będzie występowała tendencja do adsorpcji jonów chlorkowych.

## Osad chlorku srebra (I) w obecności nadmiaru:

- jonów  $\text{Cl}^-$ ,
- jonów  $\text{Ag}^+$ .



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

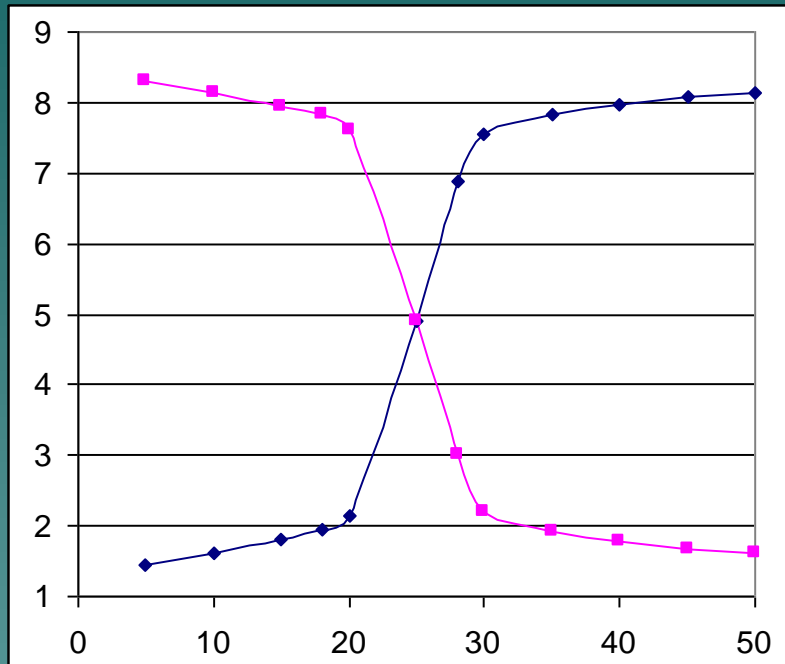
|  |   |                               |                       |  |   |
|--|---|-------------------------------|-----------------------|--|---|
| <p>Fluoresceina</p>  |    | <p>0,1% roztwór w etanolu</p> | <p>Ag<sup>+</sup></p> | <p>Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup></p> | <p>żółtozielona → różowa</p>            |
| <p>Fuksyna</p>   |    | <p>0,1% roztwór w etanolu</p> | <p>Ag<sup>+</sup></p> | <p>Cl<sup>-</sup></p>                                  | <p>czerwonofioletowa → różowa</p>       |
| <p>Rodamina 6G</p>   |  | <p>0,1% roztwór wodny</p>     | <p>Ag<sup>+</sup></p> | <p>Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup></p>                  | <p>czerwonofioletowa → pomarańczowa</p> |



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Przykład

miareczkowania wytrąceniowego  
50.0 ml 0.0500M Cl<sup>-</sup> miareczkowanych 0.100 M Ag<sup>+</sup>.



| V  | pCl  | pAg  |
|----|------|------|
| 0  | 1.3  | —    |
| 5  | 1.44 | 8.31 |
| 10 | 1.6  | 8.14 |
| 15 | 1.81 | 7.93 |
| 20 | 2.15 | 7.6  |
| 25 | 4.89 | 4.89 |
| 30 | 7.54 | 2.2  |
| 35 | 7.82 | 1.93 |
| 40 | 7.97 | 1.78 |
| 45 | 8.07 | 1.68 |
| 50 | 8.14 | 1.6  |

$$\begin{aligned}[\text{Ag}^+] &= \frac{M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} - M_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ M})(35.0 \text{ mL}) - (0.0500 \text{ M})(50.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 35.0 \text{ mL}} \\ &= 1.18 \times 10^{-2} \text{ M}\end{aligned}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.18 \times 10^{-2}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

## Inne oznaczenia argentometryczne

### Oznaczanie jonów srebra metodą Volharda

- Kwasowy roztwór soli srebra (I), zawierający jony  $Fe^{3+}$  miareczkuje się mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu (lub potasu).
- Po wytrąceniu praktycznie całej ilości jonów  $Ag^+$ , następna kropla titranta wywołuje czerwone zabarwienie roztworu wskutek utworzenia się kompleksowego połączenia tiocyjanianu z jonami  $Fe^{3+}$ :



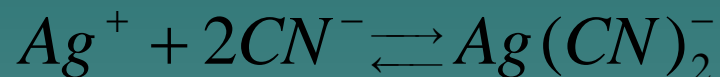
## Oznaczanie tiocyjanianów

- Metoda Volharda oznaczania chlorków może być stosowana dokładnie w tej samej postaci do oznaczania tiocyjanianów.
- W nadmiarze mianowanego roztworu  $\text{Ag}^+$ , dodaje się a nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiocyjanianu wobec siarczanu (VI) amonu żelaza (III) jako wskaźnika.
- PK wskazuje intensywnie czerwone zabarwienie  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . Miareczkowanie można prowadzić w stosunkowo silnie kwasowym roztworze. Niezbędna jest pewna ilość kwasu, która ma zapobiegać hydrolizie związków żelaza (III).
- Reakcję mogą zakłócać cyjanki i halogenki.
- Tiocyjaniany można również miareczkować bezpośrednio roztworem  $\text{AgNO}_3$  stosując wskaźniki adsorpcyjne. Metoda ta ma te same wady, co odpowiadająca jej metoda oznaczania halogenków, a zwłaszcza nieostry punkt końcowy miareczkowania, w przypadku, gdy obecne są umiarkowane ilości elektrolitów. Jako wskaźniki stosuje się fluoresceinę lub eozynę.

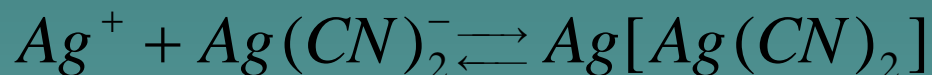
## Oznaczanie cyjanków

➤ Metoda Liebiga – Denigesa oznaczania cyjanków polega na miareczkowaniu cyjanków mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$  w roztworze amoniakalnym i w obecności KI.

➤ Po wprowadzeniu  $\text{AgNO}_3$  do obojętnego roztworu nadmiaru cyjanków tworzy się rozpuszczalny kompleks  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ :

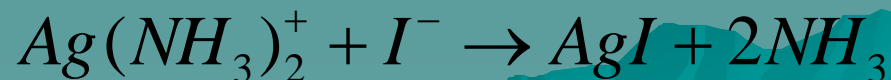
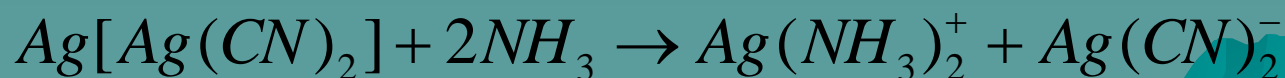


➤ Kiedy cyjanki przereagują całkowicie, dalsze dodawanie  $\text{Ag}^+$  powoduje utworzenie trudno rozpuszczalnego kompleksu:



➤ Powoduje to zmętnienie roztworu wyznaczające PK.

➤ Deniges zmodyfikował tę metodę wprowadzając amoniak i roztwór KI. W tym przypadku PK wskazywany jest zmętnieniem powodowanym przez  $\text{AgI}$ :



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Podsumowanie Oznaczania argentometryczne

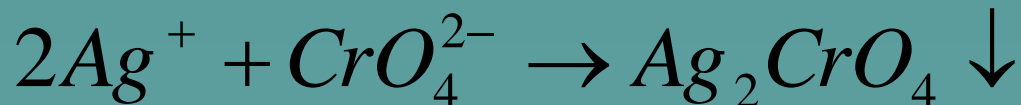
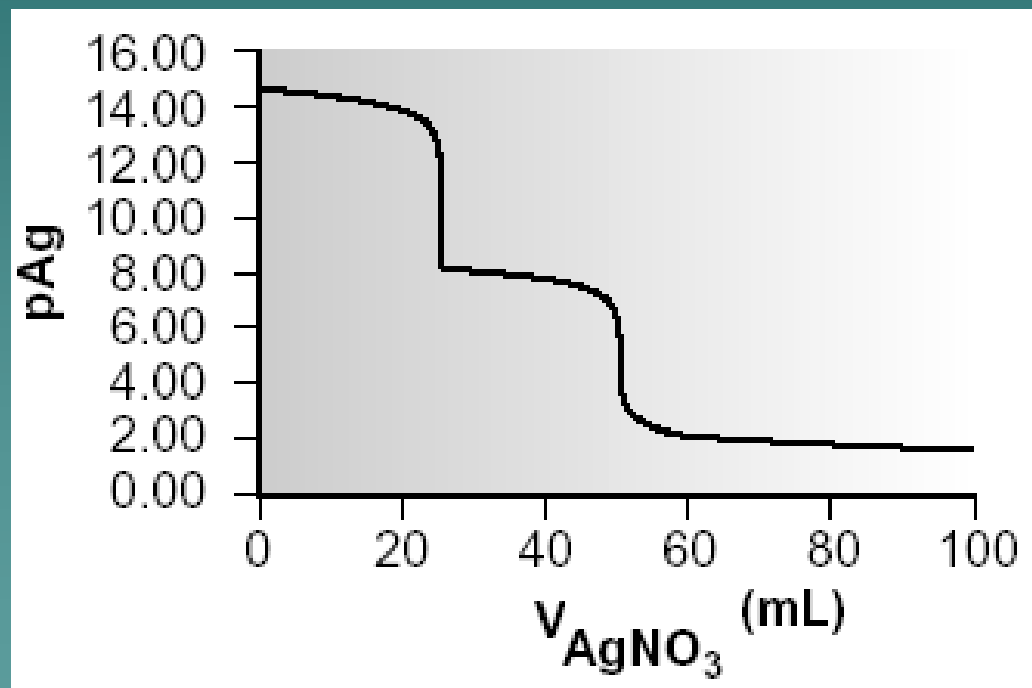
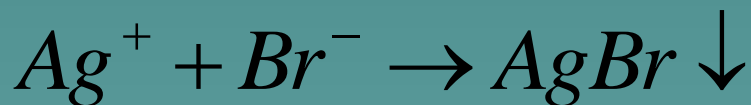
|                             |                        |                |
|-----------------------------|------------------------|----------------|
| $\text{AsO}_4^{3-}$         | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard        |
| $\text{Br}^-$               | $\text{AgNO}_3$        | Mohr or Fajans |
|                             | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard        |
| $\text{Cl}^-$               | $\text{AgNO}_3$        | Mohr or Fajans |
|                             | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard*       |
| $\text{CO}_3^{2-}$          | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard*       |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard*       |
| $\text{CrO}_4^{2-}$         | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard*       |
| $\text{I}^-$                | $\text{AgNO}_3$        | Fajans         |
|                             | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard        |
| $\text{PO}_4^{3-}$          | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard*       |
| $\text{S}^{2-}$             | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard*       |
| $\text{SCN}^-$              | $\text{AgNO}_3$ , KSCN | Volhard        |

# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Zadanie

Mieszanka zawierająca KCl oraz NaBr jest analizowana metodą Mohra. Próbka zawierająca 0.3172g mieszaniny została rozpuszczona w 50 mL wody i miareczkowana za do punktu końcowego wyznaczonego przez  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Zużyto 36.85 ml 0.1120M  $\text{AgNO}_3$ . Do zmiareczkowania ślepej próby zużyto w tych samych warunkach 0.71 ml titranta. Jaka była zawartość procentowa KCl oraz NaBr w analizowanej próbce.

## Rozwiązanie



# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Rozwiązanie (cd)

$$V_{\text{Ag}} = 36.85 \text{ mL} - 0.71 \text{ mL} = 36.14 \text{ mL}$$

### Stechiometria wytrącania:

ole  $\text{Ag}^+$  = mole KCl + mole NaBr

$$M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{\text{g KCl}}{\text{FW KCl}} + \frac{\text{g NaBr}}{\text{FW NaBr}}$$

$$\text{g NaBr} = 0.3172 \text{ g} - \text{g KCl}$$

$$M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{\text{g KCl}}{\text{FW KCl}} + \frac{0.3172 \text{ g} - \text{g KCl}}{\text{FW NaBr}}$$

$$(0.1120 \text{ M})(0.03614 \text{ L}) = \frac{\text{g KCl}}{74.551 \text{ g/mol}} + \frac{0.3172 \text{ g} - \text{g KCl}}{102.89 \text{ g/mol}}$$

$$4.048 \times 10^{-3} = 1.341 \times 10^{-2} (\text{g KCl}) + 3.083 \times 10^{-3} - 9.719 \times 10^{-3} (\text{g KCl})$$

$$3.691 \times 10^{-3} (\text{g KCl}) = 9.650 \times 10^{-4}$$

$$\text{g KCl} = 0.2614 \text{ g}$$

W próbce jest zatem 0.2614 g KCl oraz 0.0558 g NaBr, gdyż:

$$m_{\text{NaBr}} = 0.3172 \text{ g} - 0.2614 \text{ g} = 0.0558 \text{ g}$$

$$\frac{0.2614 \text{ g KCl}}{0.3172 \text{ g}} \times 100 = 82.41\% \text{ w/w KCl}$$
$$\frac{0.0558 \text{ g NaBr}}{0.3172 \text{ g}} \times 100 = 17.59\% \text{ w/w NaBr}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

## Zadanie

Procent wagowy  $I^-$  w próbce o masie 0.6712g próbowano ustalić w oparciu o miareczkowanie metodą Volharda. Po dodaniu 50.00 mL 0.05619M  $AgNO_3$  i wytrąceniu osadu, nadmiar jonów srebrowych został miareczkowany za pomocą 0.05322M KSCN. Zżyto 35.14 ml tego titranta. Jaka jest zawartość jonów jodkowych w analizowanej próbce?

## Rozwiązanie

Stechiometria precypitometrii (zachowanie ładunku)  
mole  $Ag^+ = \text{mole } I^- + \text{mole } SCN^-$

$$M_{Ag}V_{Ag} = \frac{g I^-}{AW I^-} + M_{SCN}V_{SCN}$$

$$g I^- = (AW I^-)(M_{Ag}V_{Ag} - M_{SCN}V_{SCN})$$

$$= (126.9 \text{ g/mol})[(0.05619 \text{ M})(0.05000 \text{ L}) - (0.05322 \text{ M})(0.03514 \text{ L})]$$

$$= 0.1192 \text{ g}$$

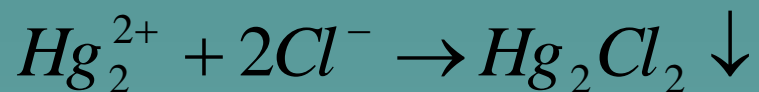
$$\frac{0.1192 \text{ g}}{0.6712 \text{ g}} \times 100 = 17.76\% \text{ w/w } I^-$$



## OZNACZENIA MERKUROMETRYCZNE

### Oznaczanie chlorków i bromków

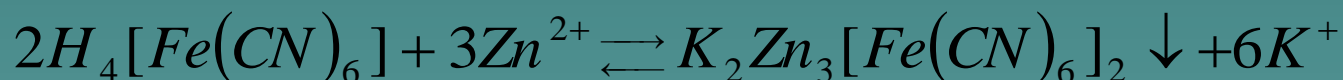
- Bezpośrednie oznaczanie chlorków roztworami rtęci (II) – azotanem (V) lub chloranem (VII) rtęci (II) polega na tworzeniu niezdysoncjowanych kompleksów chlorortęciowych.
- Niewielki nadmiar jonów rtęci (II) w PK można wykryć za pomocą odpowiedniego wskaźnika. W wyniku reakcji jonów rtęci (II) z difenylokarbazonem powstaje niebieskofioletowy kompleks.
- Zaletą metody jest możliwość przeprowadzania reakcji w środowisku kwasowym
- Roztwory chlorów i bromków można również oznaczać bezpośrednio solami rtęci



## INNE OZNACZENIA WYTRĄCENIOWE

### Oznaczanie jonów cynku

- Oznaczanie jonów cynku za pomocą mianowanego roztworu heksacyjanożelazianu (II) potasu.
- W obojętnych lub kwasowych roztworach  $K_4[Fe(CN)_6]$  reaguje z jonami cynku dając osad  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ :



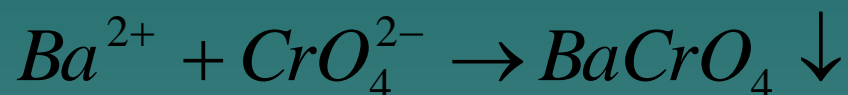
- Koniec reakcji rozpoznaje się za pomocą odpowiedniego wskaźnika redoks, najczęściej difenyloaminy lub difenylobenzydyny, przy czym roztwór musi zawierać pewną niewielką ilość heksacyjanożelazianu (III).

# Analiza ilościowa miareczkowanie precypitometryczne

- Dopóki w roztworze miareczkowanym znajdują się jony cynku, wiążą one wprowadzany heksacyjanożelazian (II), dzięki czemu potencjał utleniający układu  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  jest wysoki i wskaźnik zabarwia roztwór na kolor *fioletowoniebieski*.
- Z chwilą pojawienia się w roztworze niewielkiego nadmiaru heksacyjanożelazianu (II) potencjał utleniający wymienionego układu gwałtownie spada i barwa wskaźnika znika.
- W oznaczaniu jonów cynku przeszkadzają metale tworzące z heksacyjanożelazianem (II) nierozpuszczalne osady, jak np. miedź, kadm, kobalt, nikiel, mangan; należy je usunąć z roztworu przed miareczkowaniem.
- Większe ilości żelaza również przeszkadzają; ich wpływ można zmniejszyć do minimum, wiążąc żelazo w kompleks np. nadmiarem fluorku potasu czy fosforanu (V) sodu.

## Oznaczanie jonów baru

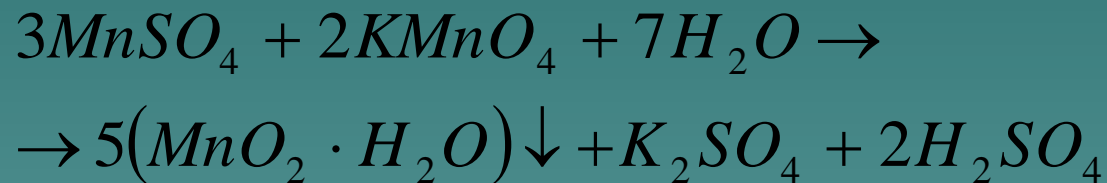
- Jony baru oznaczają się za pomocą mianowanego roztworu chromianu (VI) potasu:



- Wskaźnikiem w tym miareczkowaniu jest azotan (V) srebra (I).
- Jony baru można również oznaczyć za pomocą mianowanego roztworu siarczanu (VI) sodu wobec rodizonianu sodu. Związek ten tworzy z barem połączenie o barwie czerwonej. Po przekroczeniu PR czerwona barwa znika i roztwór zabarwia się na żółto. Zamiast rodizonianu można stosować tetrahydroksychinon lub jego sól disodową.
- W oznaczaniu przeszkadzają jony  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## Oznaczanie jonów manganu (II)

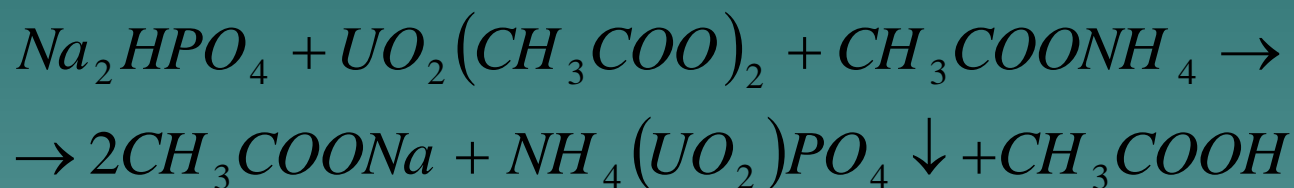
- Jony manganu (II) oznaczają się za pomocą mianowanego roztworu manganianu (VII) potasu



- Miareczkowanie prowadzi się do chwili, kiedy roztwór nad osadem trwale zabarwi się na *fioletowo* od nadmiaru dodawanego  $\text{KMnO}_4$ .

## Oznaczanie fosforanów (V)

- Jony  $PO_4^{3-}$  wytrąca się mianowanym roztworem diocjanu ditlenku uranu (VI) (ocjanu uranylu):

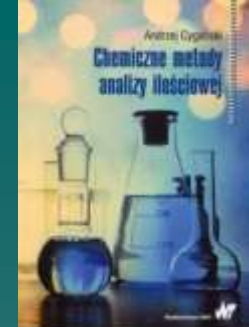


- Wskaźnikiem zewnętrznym jest tutaj heksacyjanożelazian (II) potasu, który z nadmiarem jonów ditlenku uranu (VI) tworzy *brunatny* osad.

## Oznaczanie siarczanów (VI)

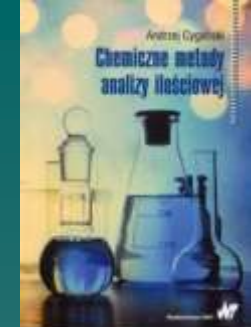
- Jony siarczanowe (VI) oznaczają się za pomocą mianowanego roztworu chloranu (VII) baru.
- Oznaczenie to przeprowadza się w środowisku zawierającym 30-40% alkoholu etylowego i przy pH 2,3-3,7. Najczęściej stosowanymi wskaźnikami są czerwień alizarynowa lub toron I.
- Jony siarczanowe (VI) można także oznaczyć za pomocą mianowanego roztworu azotanu (V) ołowiu (II). Jako wskaźnik stosuje się w tym oznaczeniu ditizon. Niewielki nadmiar odczynnika powoduje zmianę barwy z *zielonej* na *purpurowoczerwoną* (ditizonian ołowiu).

**PRZYKŁAD 1.** Jakie jest stężenie molowe roztworu  $\text{AgNO}_3$ , jeżeli zużyto go 31,2 ml na zmiareczkowanie 0,2000 g chlorku sodu?



## ROZWIĄZANIE





**PRZYKŁAD 2.** Podczas oznaczania chlorków metodą Mohra, na zmierzanie 20 ml roztworu zawierającego 5,0000 g substancji rozpuszczonej w 250 ml zużyto 15,00 ml roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu 0,1000 mol/l. Jaka jest zawartość procentowa chlorku sodu w substancji?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Liczba moli  $\text{AgNO}_3$ , która przereagowała, równa liczbie moli  $\text{NaCl}$ , w 20 ml roztworu wynosi  $(15 \cdot 0,1)/1000$ .

W 250 ml roztworu znajduje się

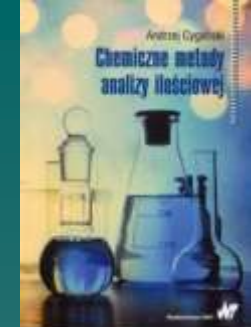
$$\frac{15 \cdot 0,1}{1000} \cdot \frac{250}{20}$$

Po pomnożeniu liczby moli  $\text{NaCl}$  przez masę molową otrzymamy masę chlorku sodu w substancji

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{15 \cdot 0,1}{1000} \cdot \frac{250}{20} \cdot 58,45 = 1,0959 \text{ g}$$

Zawartość procentowa chlorku sodu w substancji

$$Z_{\text{NaCl}} = \frac{1,0959 \cdot 100}{5} = 21,92\%$$



**PRZYKŁAD 3.** Próbkę związku zawierającego tiocyjaniany rozpuszczono w kolbie miarowej i pobrano 1 pipetę roztworu (współmierność kolby z pipetą wynosi 10,12). Do pobranego roztworu dodano 25 ml roztworu 0,1100 mol/l  $\text{AgNO}_3$ . Jaka jest zawartość, w gramach, tiocyjanianów w próbce, jeżeli na odmiareczkowanie nadmiaru jonów srebra zużyto 12 ml roztworu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  o stężeniu 0,1300 mol/l?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Równania reakcji zachodzących podczas oznaczenia są następujące:



Z reakcji 1) wynika, że mol  $\text{NH}_4\text{SCN}$  reaguje z molem  $\text{AgNO}_3$ .

Liczbę moli jonów  $\text{Ag}^+$ , która przereagowała, obliczymy z różnicy początkowej liczby moli i liczby moli  $\text{AgNO}_3$  znajdującej się w nadmiarze

$$\frac{25 \cdot 0,1100}{1000} - \frac{0,13 \cdot 12}{1000}$$

Masę tiocyjanianów otrzymamy po pomnożeniu liczby moli (równiej liczbie moli  $\text{AgNO}_3$ ) przez masę molową ( $M_{\text{SCN}} = 58,08 \text{ g/mol}$ ), a zawartość w całej próbce — po pomnożeniu przez współmierność

$$m_{\text{SCN}} = \left( \frac{25 \cdot 0,1100}{1000} - \frac{0,13 \cdot 12}{1000} \right) \cdot 58,08 \cdot 10,12 = 0,6994 \text{ g}$$



**PRZYKŁAD 4.** Próbkę 0,3000 g substancji zawierającej chlorek potasu rozpuszczono w wodzie i oznaczono chlorki metodą Volharda. Dodano 50 ml roztworu  $\text{AgNO}_3$  i na odmiareczkowanie jego nadmiaru zużyto 18,90 ml roztworu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zawierającego 3,806 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  w 1 litrze. Miano roztworu  $\text{AgNO}_3$  w stosunku do  $\text{NaCl}$  wynosi 0,00292 g/ml. Jaka jest zawartość procentowa  $\text{KCl}$  w substancji?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Miano roztworu  $\text{AgNO}_3$  należy przeliczyć na stężenie molowe.

$$T_{\text{AgNO}_3} = 0,00292 \text{ g/ml NaCl}$$

Ponieważ mol  $\text{AgNO}_3$  reaguje z molem  $\text{NaCl}$ , stężenie molowe  $\text{AgNO}_3$  będzie równe stężeniu molowemu  $\text{NaCl}$ , czyli

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,00292 \text{ g/ml} \cdot 1000 \text{ ml/l}}{58,45 \text{ g/mol}} = 0,0500 \text{ mol/l}$$

Stężenie molowe roztworu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $M_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 76,11 \text{ g/mol}$ )

$$\frac{3,806 \text{ g/l}}{76,11 \text{ g/mol}} = 0,05 \text{ mol/l}$$

Liczbę moli  $\text{AgNO}_3$ , które przereagowały z chlorkami, obliczamy z różnicy liczby moli  $\text{AgNO}_3$  dodanych i liczby moli  $\text{NH}_4\text{SCN}$  odpowiadających nadmiarowi  $\text{AgNO}_3$ , czyli

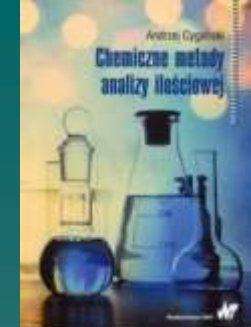
$$\frac{0,05 \cdot 50}{1000} - \frac{0,05 \cdot 18,9}{1000}$$

Zawartość  $\text{KCl}$  w substancji otrzymamy po pomnożeniu liczby moli przez masę molową ( $M_{\text{KCl}} = 74,55 \text{ g/mol}$ )

$$m_{\text{KCl}} = \left( \frac{0,05 \cdot 50}{1000} - \frac{0,05 \cdot 18,9}{1000} \right) \cdot 74,55 = 0,1159 \text{ g}$$

a zawartość procentową ze wzoru

$$Z = 0,1159 \cdot \frac{100}{0,3} = 38,63\%$$



**PRZYKŁAD 5.** Do 25 ml roztworu zawierającego  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  dodano nadmiar roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Wytrącony osad fosforanu(V) srebra po odsączeniu i przemyciu rozpuszczono w kwasie azotowym(V). Na zmiareczkowanie uwolnionych jonów srebra zużyto 30 ml roztworu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  o stężeniu 0,1000 mol/l. Ile gramów  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  znajdowało się w próbce i jakie było stężenie molowe  $\text{PO}_4^{3-}$  w analizowanym roztworze?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Równania reakcji zachodzących podczas oznaczenia



Liczba moli  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zużyta na zmiareczkowanie srebra jest równa liczbie moli srebra  $(0,1 \cdot 30)/1000$ .

Liczba moli fosforanu będzie trzykrotnie mniejsza, ponieważ 1 mol jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  reaguje z trzema molami jonów srebra

$$\frac{0,1 \cdot 30}{1000 \cdot 3} = 0,001 \text{ mol } \text{PO}_4^{3-}$$

Masa fosforanu znajdująca się w próbce

$$m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,001 \cdot M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,001 \cdot 163,94 = 0,1639 \text{ g}$$

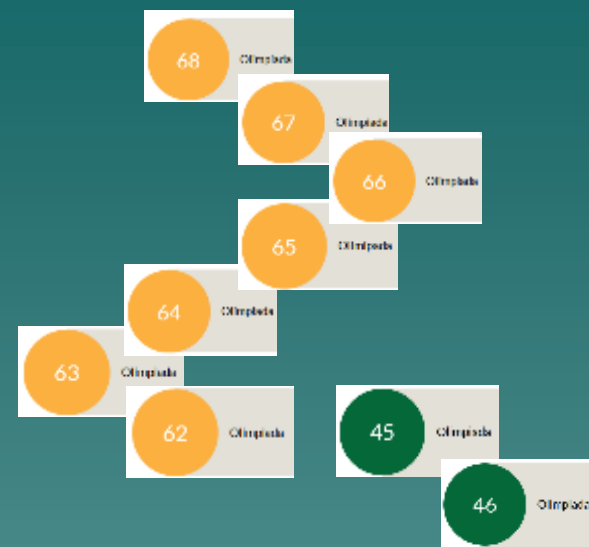
Stężenie molowe jonów  $\text{PO}_4^{3-}$

$$c_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{0,001 \cdot 1000}{25} = 0,040 \text{ mol/l}$$

# PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH

[https://www.olchem.edu.pl/kategoria\\_zadan/olimpiady-krajowe/](https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-krajowe/)

## BONUSIK ...



[https://www.olchem.edu.pl/kategoria\\_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/](https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/)

|                    |                    |                                       |                               |                   |                     |                              |                       |                 |      |
|--------------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------|------|
| 2020               | 2019               | 2018                                  | 2017                          | 2016              | 2015                |                              |                       |                 |      |
| Istanbul<br>Turcja | Paryż<br>Francja   | Bratysława; Praga<br>Słowacja; Czechy | Nakhon Pathom<br>Tajlandia    | Tbilisi<br>Gruzja | Baku<br>Azerbejdżan |                              |                       |                 |      |
|                    | 2014               | 2013                                  | 2012                          | 2011              | 2010                | 2009                         |                       |                 |      |
|                    | Hanoi<br>Wietnam   | Moskwa<br>Rosja                       | Waszyngton<br>USA             | Ankara<br>Turcja  | Tokio<br>Japonia    | Cambridge<br>Wielka Brytania |                       |                 |      |
|                    |                    | 2008                                  | 2007                          | 2006              | 2005                | 2004                         | 2003                  | 2002            | 2001 |
|                    | Budapeszt<br>Węgry | Moskwa<br>Rosja                       | Gyeongsan<br>Korea Południowa | Tajpej<br>Tajwan  | Kilonia<br>Niemcy   | Ateny<br>Grecja              | Groningen<br>Holandia | Bombaj<br>Indie |      |



## Zadanie 5A

### Równowagi jonowe. Wytrącanie osadu $MgCl_2$

W  $100\text{ cm}^3$  roztworu znajduje się  $0,2$  milimola  $MgCl_2$  i  $5$  milimoli  $NH_4Cl$ . Ile  $\text{cm}^3$  gazowego amoniaku, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem  $1013\text{ hPa}$ , należy wprowadzić do tego roztworu, aby wytrącił się osad  $MgCl_2$  ?

$K_{so}\text{ MgCl}_2 = 2 \times 10^{-11}$ , dla jonu  $NH_4^+$   $K_a = 6,3 \times 10^{-10}$

$R = 8,314\text{ J}/(\text{mol K})$

## ROZWIĄZANIE

### Rozwiązanie zadania 5A

Osad  $Mg(OH)_2$  wytrąci się po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności:

$$K_{so} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}] = 0,2\text{ milimola}/100\text{ cm}^3 = 2 \times 10^{-3}\text{ mol}/\text{dm}^3$$

$$\text{Osad wytrąci się, gdy } [OH^-] = (K_{so}/[Mg^{2+}])^{1/2} = (2 \times 10^{-11}/2 \times 10^{-3})^{1/2} = 10^{-4}\text{ mol}/\text{dm}^3$$

czyli  $\text{pH} = 10$

Przed wprowadzeniem amoniaku  $\text{pH}$  jest zbyt niskie (od jonów  $NH_4^+$ ), aby wytrącił się osad.

Po wprowadzeniu amoniaku utworzy się bufor, którego  $\text{pH}$  opisuje równanie:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(\text{liczba moli } NH_3/\text{liczba moli } NH_4^+)$$

Po wprowadzeniu danych liczbowych:

$$10 = 9,2 + \log(\text{liczba moli } NH_3/0,005)$$

otrzymamy: liczba moli  $NH_3$ ,  $n = 3,15 \times 10^{-2}$  mola

Z równania stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

$$V = nRT/p \quad V = 0,0315\text{ mola} \cdot 8,314\text{ J}/(\text{mol K}) \cdot 293\text{ K} / 1,013 \times 10^5\text{ Pa} = 7,57 \times 10^{-4}\text{ m}^3, \text{ czyli } 757\text{ cm}^3.$$

## ZADANIE 2

### Równowagi jonowe – wytrącanie osadów

Do 50 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego kwas siarkowy(VI) w stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> i chlorek amonu w stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano 50 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku baru o stężeniu 0,12 mol/dm<sup>3</sup> a następnie rozpuszczono w nim 250 cm<sup>3</sup> gazowego amoniaku w temperaturze 25 °C, pod ciśnieniem 1000 hPa.

1. Zapisz jonowo równania przebiegających reakcji.
2. Oblicz stężenia wszystkich jonów w powstałym roztworze zakładając, że rozpuszczalność powstałych związków trudno rozpuszczalnych wynosi zero.

$$K_a \text{ dla } \text{NH}_4^+ = 6,3 \times 10^{-10}, \quad K_{a2} \text{ dla } \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,3 \times 10^{-2}$$



46

Olimpiada

## ROZWIĄZANIE

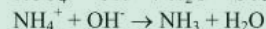
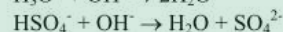
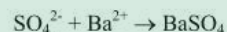
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Obliczamy ilość wprowadzonego amoniaku korzystając z równania stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

$$n = pV/RT, \quad n = (1 \times 10^5 \text{ Pa } 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3) / (8,314 \text{ J/(mol K)} 298 \text{ K}) = 0,01 \text{ mola}$$

W wyniku reakcji kwasu siarkowego(VI) i chlorku amonu z wodorotlenkiem baru powstanie trudno rozpuszczalny siarczan baru oraz amoniak:



Roztwór zawierał początkowo 5 milimoli kwasu siarkowego(VI) (czyli łącznie 10 milimoli jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i jonów HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> oraz łącznie 5 milimoli jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), a także 5 milimoli chlorku amonu (5 milimoli jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i 5 milimoli jonów Cl<sup>-</sup>). Dodano do niego 10 milimoli amoniaku i 6 milimoli Ba(OH)<sub>2</sub> (6 milimoli jonów Ba<sup>2+</sup> i 12 milimoli jonów OH<sup>-</sup>).

Po reakcji jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> zostaną usunięte z roztworu, ponieważ utworzą osad BaSO<sub>4</sub>, 5 milimoli jonów Ba<sup>2+</sup> zostanie związanych w osad.

Jony OH<sup>-</sup> pochodzące z roztworu Ba(OH)<sub>2</sub> zobojętnią kwas siarkowy (zużyte zostanie 10 milimoli), pozostałe 2 milimole przereagują z jonami NH<sub>4</sub><sup>+</sup> wytwarzając 2 milimole NH<sub>3</sub>.

W rezultacie po reakcji pozostanie: 1 milimol jonów Ba<sup>2+</sup>, 5 milimoli jonów Cl<sup>-</sup>, 3 milimole jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oraz 12 milimoli NH<sub>3</sub>.

NH<sub>3</sub> i jony NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tworzą bufor, którego pH obliczymy z równania:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(\text{liczba milimoli NH}_3 / \text{liczba milimoli NH}_4^+)$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log(12/3) = 9,8$$

Końcowa objętość roztworu: 100 cm<sup>3</sup>

W rezultacie końcowe stężenia jonów wynoszą:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1/100 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{NH}_4^+] = 3/100 = 0,03 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = 5/100 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,8} \text{ mol/dm}^3 = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-9,8} \text{ mol/dm}^3 = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = 0 \text{ mol/dm}^3$$



## ZADANIE 1

### **Rozdzielanie anionów chlorkowych i bromkowych**

Jednym z typowych problemów chemicznych jest rozdzielanie substancji. Metody rozdzielania mogą wykorzystywać m.in. różnice w rozpuszczalności osadów. Jeżeli jednak różnice te nie są duże, konieczne jest precyzyjne dobranie warunków strącania, tak aby rozdzielanie było możliwie pełne (ilościowe). W dobraniu takich warunków pomocne mogą być reakcje kompleksowania i protolizy.

Rozwiązując poniższy modelowy problem zobaczysz, jakie warunki sprzyjają optymalnemu rozdzielaniu jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$  za pomocą reakcji z azotanem srebra w roztworze.

Do próbki zawierającej 0,1 milimola  $\text{KBr}$  i 0,1 milimola  $\text{KCl}$  dodano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  i  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Końcowa objętość próbki wynosiła praktycznie  $200 \text{ cm}^3$ . W takich warunkach osady  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgBr}$  nie wytrącają się.

1. Oblicz pH otrzymanego roztworu.
2. Do tego roztworu dodano stopniowo roztwór  $\text{HClO}_4$  o stężeniu  $5 \text{ mol/dm}^3$  dwoma porcjami:  $18 \text{ cm}^3$ , a następnie jeszcze  $2 \text{ cm}^3$ . Dla obu przypadków oblicz pH roztworu, na podstawie odpowiednich obliczeń sprawdź, czy wytrącił się osad oraz wyznacz współczynnik rozdziału jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$ .
3. Skomentuj zależność współczynnika rozdziału od pH roztworu (bez dodatku i z dodatkami  $\text{HClO}_4$ ).

Współczynnik rozdziału,  $P$ , jest tu zdefiniowany następująco:

$$P = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Br}^-)}{n_0(\text{Cl}^-)} 100\%$$

$n(\text{Cl}^-)$  i  $n(\text{Br}^-)$  stanowią ilości moli jonów chlorkowych i bromkowych pozostających w roztworze,  $n_0(\text{Cl}^-)$  jest całkowitą ilością moli jonów chlorkowych w układzie (w roztworze i ewentualnie w osadzie). Przy braku rozdzielania jonów  $P = 0 \%$ , przy idealnym rozdzielaniu  $P = 100 \%$ .

Iloczyny rozpuszczalności:  $K_{\text{so}} \text{AgCl} = 1,6 \times 10^{-10}$     $K_{\text{so}} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13}$     $K_{\text{a}} \text{NH}_4^+ = 6,3 \times 10^{-10}$

Dla kompleksów  $\text{Ag}^+$  z  $\text{NH}_3$  stałe trwałości wynoszą:  $\beta_1 = 2,5 \times 10^3$     $\beta_2 = 2,5 \times 10^7$

Masy molowe [g/mol]: H - 1, C - 12, N - 14, O - 16, Na - 23, Cl - 35,5

## ROZWIĄZANIE