

## Analiza ilościowa. Precypitometria (miareczkowanie strąceniowe)

Opracowanie: dr inż. Przemysław Krawczyk

Miareczkowa analiza wytrąceniowa polega na wydzielaniu oznaczanej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu o ściśle określonym składzie, powstającego szybko i łatwo opadającego na dno naczynia przy użyciu mianowanego roztworu odpowiedniej substancji. Ilość oznaczanego składnika oblicza się na podstawie objętości zużytego roztworu mianowanego. W celu stwierdzenia końca miareczkowania, tj. momentu, gdy miareczkowany roztwór praktycznie nie zawiera już oznaczanego składnika, obserwuje się, czy dodana kropla odczynnika wytrąca jeszcze nową porcję osadu, bądź też - i to najczęściej - stosuje się odpowiedni wskaźnik, właściwy dla danego oznaczenia.

Metodą strąceniową, oprócz oznaczania jonów chlorkowych, mającą największe znaczenie praktyczne, oznaczamy jony  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{Ag}^+$ . Jako roztwór standardowy stosuje się najczęściej azotan(V) srebra  $\text{AgNO}_3$ , a dział ten nazwano argentometrią. Ponadto stosuje się inne sole tworzące osady np. azotan(V) rtęci(I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (merkurometria), heksacyjanożelazian(II) potasu lub jony ołowiu(II).

Decydującą rolę w tym typie oznaczeń odgrywa rozpuszczalność tworzącego się osadu. Jednak podczas, gdy w analizie wagowej można zmniejszyć rozpuszczalność osadu (a więc i ilość oznaczanej substancji pozostałej w roztworze) przez dodanie nadmiaru odczynnika wytrącającego, w miareczkowej analizie wytrąceniowej ilość wprowadzonego odczynnika musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego. Z tego powodu do oznaczeń wytrąceniowych mogą znaleźć zastosowanie tylko takie reakcje, w których tworzą się osady praktycznie nierozpuszczalne.

Miareczkowej analizie wytrąceniowej nie można podzielić na grupy tak, jak alkacymetrii lub redoksymetrii. Większość oznaczeń musi być traktowanych oddzielnie. Stosunkowo największą grupę stanowią oznaczenia argentometryczne, polegające na tworzeniu się trudno rozpuszczalnych soli srebra, np.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ . Ponieważ stosuje się tutaj mianowany roztwór  $\text{AgNO}_3$ , stąd nazwa **argentometria** (łac. *argentum* – srebro).

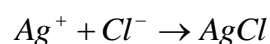
Oznaczając zawartość jonów chlorkowych powyższą metodą, korzystamy z równania reakcji:

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$$

Podczas miareczkowania jonów  $\text{Cl}^-$  roztworem  $\text{AgNO}_3$  tworzy się prawie nierozpuszczalny osad chlorku srebrowego. W ten sposób jony  $\text{Cl}^-$  są usuwane ze środowiska reakcji razem z dodawanymi jonami srebrowymi. Pod koniec miareczkowania osad przestaje się wytrącać i pojawia się nadmiar jonów srebrowych, który można wykryć w różny sposób. Jednak schemat ten komplikuje się szeregiem procesów, z których najważniejszymi są:

- o odwracalność reakcji;
- o tworzenie się roztworów koloidalnych;
- o zanieczyszczenie osadów wskutek adsorpcji.

Wszystkie te zjawiska należy uwzględnić podczas określania punktu równoważnikowego. Łączenie się jonów z wytworzeniem osadu jest w pewnym bardzo nieznacznym stopniu odwracalne. Otrzymywany osad pozostaje w stanie równowagi ze swoimi jonami w roztworze. Jako przykład zostanie dokładnie omówiona krzywa miareczkowania chlorków azotanem(V) srebra(I) metodą Mohra.



### Obowiązujący zakres materiału:

- 1) Precypitometria i wskaźniki stosowane w tej metodzie;
- 2) Podział metod strąceniowych
- 3) Argentometria i wskaźniki stosowane w tej metodzie;
- 4) Zastosowanie metod miareczkowania strąceniowego;

- 5) Charakterystyka osadów powstających w precypitometrii;
- 6) Obliczenia rachunkowe w miareczkowaniu strąceniowym.

### Literatura:

Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, T. 1-2, PWN W-wa, 2001.  
Lipiec T., Szmal Z.S., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, W-wa 1988.

### Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z prawami, zjawiskami i reakcjami zachodzącymi w dziale chemii analitycznej – miareczkowanie strąceniowe (precypitometria), wyrobieniem umiejętności wykorzystywania tej metody w podstawowych oznaczeniach objętościowych (oznaczanie jonów w preparatach farmaceutyczno - medycznych) i związanych z tym obliczeń, a także umiejętnością poprawnego zapisywania wzorów chemicznych związków i osadów powstających w trakcie analizy

**Sprzęt laboratoryjny:** biureta, kolby miarowe (100 cm<sup>3</sup>), kolby stożkowe (250 cm<sup>3</sup>), pipety.

**Odczynniki:** azotan srebra, tiocyjanian potasu, chlorek sodu, chromian potasu, sól żelaza (III), roztwór kwasu azotowego(V), siarczan(VI) amonu i żelaza(III)

### 1. Sporządzenie i nastawienie miana AgNO<sub>3</sub> na odważkę NaCl

Przygotuj 0,1M roztwór AgNO<sub>3</sub>. Wyniki obliczeń skonsultuj z prowadzącym ćwiczenia

W celu wyznaczenia dokładnego miana roztworu AgNO<sub>3</sub>, odważ ok. 0,1g NaCl (z dokładnością do 0,0001g) , przenieś ilościowo do kolby stożkowej i rozpuść w około 100cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie dodaj 1 ml 5% roztworu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> i miareczkuj roztworem AgNO<sub>3</sub> do pojawienia się czerwonego zabarwienia próby (roztworu nad wytrąconym osadem). Doświadczenie przeprowadź 3-krotnie

### 2. Sporządzenie i nastawienie miana NH<sub>4</sub>SCN na mianowany roztwór azotanu (V) srebra

Przygotuj 0,1M roztwór NH<sub>4</sub>SCN. Wyniki obliczeń skonsultuj z prowadzącym ćwiczenia

W celu nastawienia miana roztworu NH<sub>4</sub>SCN, przenieś pipetą 10 ml mianowanego roztworu AgNO<sub>3</sub> (którego miano wyznaczyłeś w ćwiczeniu 1) do kolby stożkowej, rozcieńcz wodą destylowaną do około 100 cm<sup>3</sup>, dodaj 1 ml 10% roztworu soli Fe(III) i miareczkuj roztworem tiocyjanianu potasu do jasnoczerwonego zabarwienia roztworu nad osadem

### 3. Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Pipetą pobierz 5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu zawierającego chlorki, przenieś do kolby stożkowej i rozcieńcz do około 100 ml. Próbę zakwasz 5 cm<sup>3</sup> roztworu HNO<sub>3</sub> (1:1) i dodaj mianowanego roztworu AgNO<sub>3</sub> w takiej ilości, aby jony srebra były w nadmiarze w stosunku do jonów chlorkowych (ok. 10 cm<sup>3</sup>). Następnie dodaj 1 cm<sup>3</sup> 10% roztworu siarczanu(VI) amonu i żelaza(III). Próbę dobrze wytrząśnij w celu skoagulowania wytrąconego osadu, a następnie miareczkuj mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu, aż do wystąpienia trwałego czerwono – brunatnego zabarwienia zawiesiny.

Oznaczenie przeprowadź 3 – krotnie.

### Opracowanie wyników:

1. Wyznacz stężenie mianowanego roztworu AgNO<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>SCN
2. Wyznacz zawartość w mg/l chlorków w badanej próbce (pamiętaj, że dodany nadmiar azotanu srebra do próby zawierającej chlorki jest odmiareczkowany tiocyjanianem amonu)
3. Porównaj metodę oznaczania chlorków metodą Volharda i metodą Mohra. Podaj różnice w przeprowadzaniu oznaczenia oraz zastanów się i zapisz czy metoda ma wpływ na wartość oznaczanych chlorków?