

Tadeusz Michałowski, Maria Nizińska-Pstrusińska
Wanda Sztark, Anna Baterowicz

Ćwiczenia laboratoryjne z chemii analitycznej
Analiza miareczkowa i wagowa



POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki

Tadeusz Michałowski
Maria Nizińska-Pstrusińska
Wanda Sztark, Anna Baterowicz

ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z CHEMII ANALITYCZNEJ

Analiza miareczkowa i wagowa

PODRĘCZNIK DLA STUDENTÓW SZKÓŁ WYŻSZYCH



Kraków 2002

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO

Józef Gawlik

KIEROWNIK SEKCJI PODRĘCZNIKÓW AKADEMICKICH

Zbigniew Polański

Recenzent

Andrzej Rokosz

Projekt okładki

Tadeusz Michałowski

ISBN 83-7242-210-9

© Copyright by Tadeusz Michałowski, 2002

© Copyright by Politechnika Krakowska, 2002

Wydawnictwo PK, ul. Podchorążych 1, 30-084 Kraków; tel/fax: (0...12) 637 42 89, 628 23 80

Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, e-mail: redakcja@fizyk.ifpk.pk.edu.pl

Z dostarczonych materiałów druk i oprawę wykonano w Drukarni Technet w Krakowie, tel. 656 21 11

Ark. wyd. 10,5; ark. druk. Nakład 300 egz. Cena 29 zł



Spis treści

Spis symboli i oznaczeń	11
Zestawienie niektórych terminów	13
Od autorów	14
Rozdział 1	
Informacje wstępne	15
1.1. Wprowadzenie	15
1.2. Przepisy porządkowe i zasady BHP	15
1.3. Program, organizacja i warunki zaliczenia ćwiczeń	18
1.4. Sprzęt laboratoryjny do analizy wagowej i miareczkowej	21
1.4.1. Nowoczesne urządzenia laboratoryjne stosowane w analizie klasycznej	25
1.4.2. Wyposażenie szafki laboratoryjnej	26
1.5. Przygotowanie szkła laboratoryjnego	26
1.5.1. Kalibracja naczyń miarowych – uwagi ogólne	27
1.5.1.1. Kalibracja kolby	31
1.5.1.2. Kalibracja pipety	32
1.5.1.3. Współmierność kolby i pipety	32
1.6. Waga analityczna	33
1.6.1. Uwagi ogólne	33
1.6.2. Czułość wagi	33
1.6.3. Poprawka na ważenie w próżni	35
1.7. Przepisy i uwagi dotyczące ważenia na wagach analitycznych	36
1.8. Czynności przygotowawcze do analizy ilościowej	38
1.8.1. Wprowadzenie	38
1.8.2. Pobieranie i przygotowanie reprezentatywnej próbki	39
1.8.2.1. Terminologia dotycząca próbek	39
1.8.2.2. Próbka do analizy a próbka analizowana	40
1.8.2.3. Pobieranie próbki stałej (materiał sypki)	41
1.8.2.4. Pobieranie próbek cieczy; pipetowanie	41
1.8.3. Roztwarzanie próbek – przykład	42
1.8.4. Sączenie osadu	42
1.8.4.1. Sączki bibułowe	42
1.8.4.2. Składanie sączka i sączenie	43
1.9. Uwagi o prowadzeniu notatek laboratoryjnych	44
1.9.1. Wzory notatek sporządzanych w zeszycie laboratoryjnym	44
1.10. Uwagi o pracy w laboratorium analitycznym	48
1.11. Uwagi organizacyjne	50

1.12. Określanie stężeń	51
1.12.1. Stężenie molowe	51
1.12.2. ppm i ppb	52
1.12.3. Rozcieńczanie roztworów	52
1.12.4. Poprawki na nieaddytywność objętości	52
Rozdział 2	
Równowagi jonowe w układach dwufazowych	55
2.1. Wprowadzenie	55
2.2. Reguła przekory Le Chateliera-Brauna	55
2.3. Funkcje stężenia jonów wodorowych	57
2.4. Rozpuszczanie i strącanie osadów	57
2.4.1. Rozpuszczalność ciał stałych	58
2.4.2. Rozpuszczalność molowa	59
2.4.3. Stan przesycenia a czas indukcji w reakcjach strąceniowych	64
2.4.4. Iloczyn rozpuszczalności	65
2.4.5. Warunki strącania osadów	66
2.4.6. Warunki rozpuszczania osadów	67
2.4.7. Wpływ kompleksujący odczynnika strącającego	69
2.4.8. Rozpuszczalność słabych kwasów	69
2.4.9. Obliczanie rozpuszczalności osadów	70
2.4.10. Rozpuszczalność a dokładność oznaczeń grawimetrycznych	71
2.5. Rola buforu w procesie strącania osadu	72
2.6. Kolejność dodawania odczynników strącających	73
2.7. Sączenie i przemywanie osadu	74
Rozdział 3	
Analiza grawimetryczna	77
3.1. Informacje wstępne	77
3.2. Suszenie lub prażenie osadu	78
3.3. Mnożniki analityczne	78
3.4. Uwagi o analizie grawimetrycznej	80
3.5. Selektywne strącanie a współstrącanie	83
3.6. Zastosowanie odczynników organicznych w analizie grawimetrycznej	85
3.7. Zalety i wady analizy grawimetrycznej	87
3.8. Przykłady oznaczeń grawimetrycznych	87
3.8.1. Oznaczanie siarczanów w postaci BaSO₄	87
3.8.1.1. Uwagi o oznaczeniu	88
3.8.2. Oznaczanie żelaza w postaci Fe₂O₃	88
3.8.2.1. Uwagi o oznaczeniu	89
3.8.3. Oznaczanie niklu w postaci dimetyloglioksymianu niklu	90
3.8.3.1. Uwagi o oznaczeniu	90
3.8.4. Oznaczanie glinu w postaci 8-oksychinolinianu glinu	91

Rozdział 4	
Analiza miareczkowa	93
4.1. Miareczkowanie	93
4.2. Punkt stechiometryczny (równoważnikowy) miareczkowania	93
4.3. Wskaźniki końcowego punktu miareczkowania	95
4.4. Podstawowe pojęcia i użyteczne wzory	97
4.5. Krzywe miareczkowania	100
4.6. E czy pH?	101
4.7. Korzyści wynikające z analizy krzywych miareczkowania	103
4.8. Miano titranta	103
4.9. Pomiar objętości	104
4.10. Sporządzanie i mianowanie titrantów	106
4.10.1. Pierwotne roztwory wzorcowe	106
4.10.2. Fiksane	107
4.10.3. Wtórne roztwory wzorcowe	108
4.11. Mianowanie titranta	109
4.12. Uwagi dotyczące wyników analiz	111
4.13. Wykonanie miareczkowania – uwagi robocze	111
Rozdział 5	
Alkacymetria	113
5.1. Uwagi ogólne	113
5.2. Sporządzanie roztworów w alkacymetrii	114
5.3. Standaryzacja roztworów w alkacymetrii	117
5.3.1. Uwagi ogólne	117
5.3.2. Standaryzacja roztworów HCl i NaOH	118
5.3.2.1. Mianowanie roztworu HCl względem boraksu	118
5.3.2.2. Mianowanie roztworu HCl względem Na_2CO_3	120
5.3.2.3. Mianowanie roztworu NaOH względem wodoroftalanu potasu	122
5.3.2.4. Mianowanie roztworu NaOH względem mianowanego roztworu HCl	122
5.4. Miareczkowania alkacymetryczne	124
5.4.1. Oznaczanie wodorotlenku sodu	124
5.4.2. Oznaczanie kwasu solnego	124
5.4.3. Oznaczanie kwasu octowego	125
5.4.4. Oznaczanie węglanu sodu	126
Rozdział 6	
Redoksometria	127
6.1. Uwagi ogólne	127
6.2. Manganometria	128
6.2.1. Zasada metody	128
6.2.2. Przygotowanie roztworu KMnO_4	130
6.2.3. Mianowanie roztworu KMnO_4 za pomocą szczawianu sodowego	130
6.2.3.1. Wykonanie mianowania roztworu KMnO_4	131

6.2.4. Przykłady oznaczeń	132
6.2.4.1. Oznaczanie kwasu szczawiowego	132
6.2.4.2. Oznaczanie żelaza(III)	132
6.3. Jodometria	134
6.3.1. Zasada metody	134
6.3.2. Sporządzanie roztworu tiosiarczanu sodu	135
6.3.3. Mianowanie tiosiarczanu sodu	136
6.3.3.1. Mianowanie tiosiarczanu sodu względem jodanu potasu	136
6.3.3.2. Mianowanie tiosiarczanu sodu względem dwuchromianu potasu	137
6.3.3.3. Mianowanie tiosiarczanu sodu względem nadmanganianu potasu	138
6.3.4. Jodometryczne oznaczanie miedzi	139
6.3.4.1. Oznaczanie miedzi w środowisku buforu octanowego	140
6.3.4.2. Oznaczanie miedzi w środowisku kwasu siarkowego	140
Rozdział 7	
Argentometria	141
7.1. Informacje wstępne	141
7.2. Przygotowanie wzorcowego roztworu AgNO_3	144
7.3. Przygotowanie roztworu NH_4SCN	145
7.4. Mianowanie roztworu NH_4SCN	145
7.5. Przykłady oznaczeń argentometrycznych	145
7.5.1. Oznaczanie chlorków metodą Mohra	145
7.5.2. Oznaczanie chlorków metodą Volharda	146
Rozdział 8	
Kompleksonometria	147
8.1. EDTA	147
8.2. Metalowskażniki	148
8.3. Interpretacja krzywych miareczkowania kompleksonometrycznego	151
8.3.1. Układ (Zn^{+2} , erio T)	151
8.4. Efekty zakłócające	152
8.5. Przygotowanie wzorcowego roztworu EDTA	152
8.5.1. Uwagi ogólne	152
8.5.2. Mianowanie roztworu EDTA na węglan wapnia	153
8.6. Przykłady oznaczeń	154
8.6.1. Oznaczanie cynku	154
8.6.2. Oznaczanie magnezu	155
Rozdział 9	
Analiza wody	157
9.1. Uwagi ogólne	157
9.2. Określanie twardości wody	157

9.3. Oznaczanie twardości wody	158
9.3.1. Uwagi wstępne	158
9.3.2. Oznaczanie twardości ogólnej	159
9.3.3. Oznaczanie wapnia i magnezu w wodzie	160
9.4. Oznaczanie zasadowości wody	160
Rozdział 10	
Analiza cementu	161
10.1. Wprowadzenie	161
10.2. Podstawowe właściwości cementu	161
10.3. Analiza cementu	163
10.3.1. Oznaczanie strat po prażeniu	163
10.3.2. Oznaczanie SO_3	165
10.3.3. Oznaczanie rozkładalnych krzemianów	166
10.3.4. Oznaczanie tlenków wapnia i magnezu	167
10.3.5. Oznaczanie tlenków żelaza i glinu	168
10.3.6. Uwagi	169
Rozdział 11	
Statystyczne metody opracowywania danych	171
11.1. Rozkład Gaussa	171
11.2. Podstawowe wielkości stosowane w statystyce	172
11.2.1. Rekurencyjny sposób obliczania wartości średniej i wariancji	172
11.2.2. Dokładność a precyzja	173
11.3. Testy istotności	173
11.3.1. Test Dixona	173
11.3.2. Test t-Studenta	174
11.3.3. Porównanie dwóch wartości średnich	177
11.3.4. Porównanie dwóch wariancji	178
Rozdział 12	
Problemy	179
12.1. Pytania	180
12.2. Obliczenia	186
12.3. Pytania testowe I	197
12.4. Pytania testowe II	206
12.5. Teksty do uzupełnienia	211
Rozdział 13	
Odpowiedzi	217
Literatura	241

Spis symboli i oznaczeń

Symbol	Opis symbolu	Wyróżniający zapis symbolu
C	stężenie reagenta w titracie, mol/l	
C _X	stężenie analityczne (całkowite) składnika X, mol/l	
C ₀	początkowe stężenie analityczne analitu w titrandzie	
c°	stężenie osadu w układzie dwufazowym, mol/l	Mała litera c z (°) jako indeksem górnym
φ	ułamek zmiareczkowania, określony wzorem (4.8); φ _k – wartość φ odpowiada punktowi końcowemu (k); φ _r – wartość φ odpowiada punktowi równoważnikowemu (r)	
k	punkt końcowy, określony wartościami V _k i φ _{rk} w miareczkowaniach wizualnych	
K _i	zapis stałych trwałości określonych dla kompleksów utworzonych z udziałem form innych niż H ⁺¹ i OH ⁻¹ (dla których zarezerwowano symbole k _i , K _i ^H i K _i ^{OH}); dla kompleksów typu MeL _i ^{+u-i} utworzonych przez Me ^{+u} i L ⁻¹ , K _i jest określony równaniem [ML _i ^{+u-i}] = K _i [Me ^{+u}][L ⁻¹] ^u	
K _i ^H	Stała trwałości protokompleksu H _i L ⁺ⁱ⁻ⁿ , wyrażona wzorem [H _i L ⁺ⁱ⁻ⁿ] = K _i ^H [H ⁺¹] ⁱ [L ⁻ⁿ]	
K _i ^{OH}	Stała trwałości hydroksokompleksu Me(OH) _i ^{+u-i} , wyrażona wzorem [Me(OH) _i ^{+u-i}] = K _i ^{OH} [Me ^{+u}][OH ⁻¹] ⁱ	
K _{so}	Iloczyn rozpuszczalności; dla osadu typu MeL_u jest on wyrażony wzorem K _{so} = [Me ^{+u}][L ⁻¹] ^u	
k _i	Stałe dysocjacji; np. [H ⁺¹][L ⁻¹] = k ₁ [HL] dla kwasu jedno-protonowego HL; [H ⁺¹][NH ₃] = k ₁ [NH ₄ ⁺¹] dla jonu NH ₄ ⁺¹ ; [H ⁺¹][HC ₂ O ₄ ⁻¹] = k ₁ [H ₂ C ₂ O ₄], [H ⁺¹][C ₂ O ₄ ⁻²] = k ₂ [HC ₂ O ₄ ⁻¹] dla kwasu szczawiowego	mała litera k z indeksem dolnym; duże litery K z odpowiednimi indeksami są (z wyjątkiem K _{so}) zarezerwowane dla stałych trwałości.
L ⁻ⁿ	Forma zasadowa słabego kwasu H _n L, tworzącego także formy HL ⁺¹⁻ⁿ , ..., H _q L ^{+q-n}	
M ⁺¹	Nie hydrolizujący kation, np. Na ⁺¹ , K ⁺¹	
Me ^{+u}	Kation hydrolizujący (tworzący hydroksokompleksy Me(OH) _i ^{+u-i} i osad wodorotlenku Me(OH)_u)	

Symbol	Opis symbolu	Wyróżniający zapis symbolu
$M(X)$, M , M_X	masa molowa składnika X [g/mol]	
pH	$= -\log[H^{+1}]$ (ujemny logarytm ze stężenia jonów H^{+1})	
pK_{so}	$= -\log K_{so}$ (ujemny logarytm z iloczynu rozpuszczalności)	
pK_i	$= -\log k_i$ (ujemny logarytm ze stałej dysocjacji k_i)	
r	Punkt równoważnikowy, określony wartością V_r i ϕ_r	
V	Objętość dodanego titranta, ml	
V_k	objętość odpowiadająca punktowi końcowemu miareczkowania (w miareczkowaniach wizualnych)	
V_f	objętość kolby ¹ , ml	
V_0	objętość pipety, ml; objętość titranda, ml	
V_r	objętość odpowiadająca punktowi równoważnikowemu	
$w = V_f/V_0$	współmierność kolby i pipety	
X	rozpuszczalny składnik układu, np. Cl^{-1} , Fe^{+3} , $BaSO_4$	
$[X]$	stężenie rozpuszczalnego składnika układu, mol/l, np. dla $X = H^{+1}$, symbol $[H^{+1}]$ oznacza stężenie jonów wodorowych	
X	osad, np. BaSO₄ , Fe(OH)₃ , MgNH₄PO₄ , MgL₂	Druk pogrubiony (bold) prosty
<i>X</i>	produkt prażenia (suszenia) osadu X , np. BaSO₄ , Fe₂O₃ , Mg₂P₂O₇ , MgL₂ 2H₂O , MgL₂	Druk pogrubiony (bold) i pochylony (<i>kursywa</i>)
<i>X</i>	składnik fazy gazowej, np. CO_2 , HCN , NH_3	Druk pochylony (<i>kursywa</i>)

¹ f – od ang. *flask* = kolba.

Zestawienie niektórych terminów

analit – oznaczany składnik;

miareczkowanie – zorganizowany sposób dodawania titranta do titranda;

miareczkowanie wizualne – miareczkowanie z użyciem wskaźnika wizualnego;

osad – faza stała w kontakcie z roztworem macierzystym; składnik układu dwufazowego;

punkt końcowy miareczkowania – punkt, w którym kończy się miareczkowanie wizualne z chwilą osiągnięcia przez wskaźnik założonej wstępnie zmiany barwy;

reagent – substancja wprowadzona w titrancie (p. titrant), reagująca ilościowo z analitem;

stężenie analityczne – stężenie całkowite [mol/l] danego pierwiastka w układzie, obejmujące składniki, które mogą podlegać wzajemnym przemianom (w danych warunkach analizy);

titrand – roztwór miareczkowany, zawierający analit(y);

titrant – roztwór mianowany, tj. zawierający reagent o znanym stężeniu, dodawany do titranda z biurety w trakcie miareczkowania;

wskaźnik – substancja (zwykle związek organiczny), której zmiana właściwości (np. założona wstępnie zmiana barwy) stanowi podstawę określenia punktu końcowego miareczkowania; rozróżnia się wskaźniki kwasowo-zasadowe, metalowskaźniki, wskaźniki redoks i in.;

wskaźnik kwasowo-zasadowy – zwykle substancja o właściwościach kwasowo-zasadowych, której formy o różnym stopniu uprotonowania charakteryzują się różną barwą (np. oranż metylowy) lub substancja, której natężenie barwy zmienia się w określonym przedziale pH (np. fenoloftaleina);

wskaźnik metalochromowy (metalowskaźnik) – substancja stosowana w miareczkowaniach kompleksometrycznych (np. erio T), tworząca barwne połączenia kompleksowe z niektórymi jonami metali; metalowskaźniki mają właściwości kwasowo-zasadowe, tj. tworzą formy o różnym stopniu uprotonowania, charakteryzujące się określoną barwą;

wskaźnik redoks – substancja, której formy o różnym stopniu utlenienia mają różne barwy lub jedna z nich jest formą barwną; barwa wskaźnika redoks zależy od potencjału redoks (E) a także od pH roztworu (typowe wskaźniki redoks są substancjami o charakterze kwasowo-zasadowym).

Od autorów

W niniejszym podręczniku zastosowano (1^o) symbolikę oznaczeń ładunku jonów (np. Zn^{+2} i SO_4^{-2} zamiast Zn^{2+} i SO_4^{2-}) oraz (2^o) definicję równoważnika chemicznego odmienną od stosowanej w opracowaniach tego typu. W (1^o) kierowano się przyjętą w matematyce konwencją, że znak określający liczbę zapisuje się przed tą liczbą². Ponieważ obliczenia dotyczące układów elektrolitycznych są realizowane przez rozwiązywanie równań algebraicznych, stosowanie niezgodnej z zapisem matematycznym symboliki chemicznej byłoby niewskazane. Zaniechanie zalecanej przez IUPAC definicji równoważników, opartych wyłącznie na zapisie równań reakcji i określonej osobno dla reakcji różnego typu (kwas-zasada, redoks, kompleksowania i strąceniowych) wynika z zaproponowanej przez Michałowskiego [1] uogólnionej definicji równoważnika chemicznego, adekwatnej dla układów chemicznych o dowolnym stopniu złożoności.

Dziękujemy

- Panu Profesorowi dr hab. Andrzejowi Rokoszowi – za wykonanie recenzji i cenne uwagi.
- Pani Joannie Pstrusińskiej i Panu mgr Marcinowi Toporkowi – za przygotowanie części rysunków.
- Magdzie Michałowskiej – za przygotowanie tekstu do druku.

Autorzy

² Zapisana przy symbolu chemicznym liczba określająca ładunek jonu, wyrażony w jednostkach ładunku elementarnego, $e = F/N_A$, gdzie F – liczba Faraday’a, N_A – liczba Avogadro. Ładunki przenoszone przez jony Zn^{+2} i SO_4^{-2} wynoszą więc odpowiednio: $(+2) \cdot e = 2e$, $(-2) \cdot e = -2e$.

Rozdział 1

Informacje wstępne

1.1. Wprowadzenie

Niniejszy podręcznik jest przeznaczony zasadniczo dla studentów II roku Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jego celem jest ułatwienie wykonania ćwiczeń studentom rozpoczynającym indywidualną pracę w laboratorium analitycznym oraz zapoznanie się z organizacją pracy w laboratorium, programem ćwiczeń i warunkami ich zaliczenia. Podręcznik ten stanowi również ofertę programową dla studentów wydziałów chemicznych innych uczelni – uniwersyteckich i technicznych.

Publikacja ta dotyczy praktycznej strony analizy ilościowej, zawiera bowiem przepisy analityczne do oznaczeń, których część będzie wykonywana w ramach zajęć praktycznych. Dostarcza przy tym *quantum* wiedzy dotyczącej podstaw analiz: wagowej i miareczkowej, ujętych całościowo, w sposób niekonwencjonalny. Zwrócono uwagę na zagadnienia pobierania próbek oraz źródła błędów w analizie wagowej i miareczkowej. Zamieszczono także pytania i zadania związane z omawianymi zagadnieniami, wraz z rozwiązaniami. Bardziej szczegółowe dane dotyczące teoretycznych podstaw rozważanych metod analitycznych można znaleźć w osobnym podręczniku [1].

1.2. Przepisy porządkowe i zasady BHP

Efektywną pracę w laboratorium chemicznym może zapewnić właściwa jej organizacja oparta na solidnej wiedzy przedmiotowej, zgodna z przepisami porządkowymi i zaleceniami dotyczącymi bezpieczeństwa i higieny pracy (BHP). Aby wyjść naprzeciw tym wymaganiom, należy w szczególności zapoznać się z:

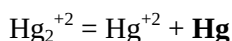
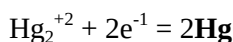
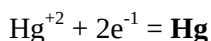
- podstawowymi wymaganiami związanymi z przebywaniem i zachowaniem się w pomieszczeniu laboratoryjnym;
- obsługą podstawowego wyposażenia laboratoryjnego: dygestoriów, palników gazowych (np. otwieranie i zamykanie kurków do gazu);
- potencjalnymi zagrożeniami związanymi z toksycznością i lotnością odczynników chemicznych, ich drogami przenikania do organizmu, a także z gwałtownym i niebezpiecznym przebiegiem niektórych reakcji egzotermicznych;

- podstawowymi czynnościami związanymi z aktualnie realizowaną techniką analityczną, z uwzględnieniem potencjalnych zagrożeń wynikających z nieprawidłowego posługiwania się urządzeniami elektrycznymi, podstawowym sprzętem laboratoryjnym, aparaturą pomiarową, odczynnikami chemicznymi i ich roztworami.

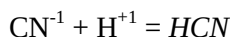
Zalecenia porządkowe oraz dotyczące BHP są następujące.

- ♦ Ćwiczenia prowadzone są z grupami studenckimi, w czasie wynikającym z harmonogramu zajęć; uprawnionymi do przebywania w laboratorium są więc studenci aktualnie wykonujący ćwiczenia. W wyjątkowych, uzasadnionych przypadkach studenci mogą uzupełnić powstałe zaległości na zajęciach innej grupy, po uzyskaniu zgody opiekunów obu grup. Liczba studentów przebywających na sali nie może jednak przekraczać ustalonych limitów. Z drugiej strony, należy przestrzegać zasady, by w trakcie zajęć na sali przebywały co najmniej 2 osoby.
- ♦ W laboratoriach należy zachowywać spokój, unikać głośnych rozmów, przestrzegać zasad koleżeństwa i dobrego wychowania. Bezwzględnie zabrania się tu spożywania posiłków czy palenia tytoniu.
- ♦ Zajęcia laboratoryjne należy wykonywać w wyznaczonych miejscach, w (zapiętym) fartuchu i w okularach ochronnych; dopuszczalne jest tylko wykonywanie eksperymentów objętych przewidzianym programem dydaktycznym.
- ♦ Miejsce ćwiczeń oraz przydzieloną szafkę ze szkłem laboratoryjnym i innymi akcesoriami należy utrzymywać we wzorowym porządku. Naczynia laboratoryjne należy umyć bezpośrednio po użyciu i umieścić we właściwym miejscu.
- ♦ Na stole laboratoryjnym powinny (mogą) znajdować się tylko przedmioty konieczne do przeprowadzenia danej analizy (m.in. zeszyt laboratoryjny); nie należy na stole umieszczać książek. Torby, teczki czy garderobę należy przechowywać w odpowiednim pomieszczeniu.
- ♦ Ostatnie 10 minut należy przeznaczyć na uporządkowanie stanowiska pracy.
- ♦ W skład wyposażenia szafki powinny wchodzić środki czystości: mydło, ręcznik, ściereczka do stołu oraz detergent do mycia szkła laboratoryjnego – dostarczone i uzupełniane przez studentów.
- ♦ Dodatkowe akcesoria przydatne w pracy laboratoryjnej to: podręczny kalkulator, ołówek, długopis, pisak niezmywalny wodą oraz taśma przylepna.
- ♦ Sporządzane roztwory należy umieszczać w czystych butelkach, opatrzonych w napisy identyfikacyjne.

♦ Nie należy wylewać do zlewu roztworów zawierających związki rtęci i cyjanów. Obecność substancji redukujących w przewodach kanalizacyjnych może bowiem doprowadzić do utworzenia się wolnej rtęci **Hg**



której pary działają trująco; cyjanki w środowisku kwaśnym tworzą natomiast lotny cyjanowodór



mogący spowodować śmiertelne zatrucia. Inne stężone odczynniki po wylaniu do zlewu należy obficie spłukać wodą.

♦ Posługując się substancjami trującymi (np. cyjankami), stężonymi kwasami (np. H_2SO_4 , HClO_4) czy lotnymi (np. roztworami H_2S , NH_3) należy zachować daleko posuniętą ostrożność. W szczególności, silnie egzotermiczna reakcja stężonego H_2SO_4 z wprowadzoną doń porcją wody może spowodować gwałtowne wrzenie wody i jej rozpryskiwanie; wolno zatem wprowadzać stężony kwas siarkowy porcjami do dużej objętości wody (a nie odwrotnie!).

♦ Pipetować ustami wolno jedynie wodę destylowaną (np. w celu kalibracji pipety). Do pipetowania roztworów stosuje się odpowiednie urządzenie zasysające.

♦ Roztwory lub mieszaniny zawierające trujące (np. rtęć, związki rtęci) lub cenne składniki, np. AgNO_3 lub **AgCl**, należy zlewać do oznakowanych (np. „zlewki Ag”) pojemników (słoików) przeznaczonych do tego celu.

♦ W zlewie nie mogą znajdować się kawałki papieru i inne włókna mogące zatkać otwór spływowy i spowodować ryzyko zalania pomieszczenia wodą.

♦ Należy oszczędzać wodę destylowaną; w szczególności wskazane jest, by umyte naczynia laboratoryjne przepłukiwać najpierw wodą wodociągową, a w końcu niewielkimi porcjami wody destylowanej.

♦ Naczynia ważone na wadze analitycznej (np. naczynka wagowe, tygle szklane lub porcelanowe) należy przechowywać w eksykatorze; niedopuszczalne jest zatem pozostawianie ich na stole laboratoryjnym lub pod dygestorium. Dopuszczalnym sposobem suszenia tych naczyń jest suszarka elektryczna; nie należy ich wycierać np. ściereczką. Niedopuszczalne jest także umieszczanie na nich napisów (np. pisakiem) lub naklejanie taśmy przyklepnej.

- ♦ Temperatura przedmiotów w chwili ich ważenia powinna być równa temperaturze pomieszczenia, w którym znajduje się waga.
- ♦ Roztwory zawarte w probówce można ogrzewać płomieniem palnika pod dygestorium w sposób bezpieczny dla eksperymentującego i jego otoczenia; w szczególności, nie należy przetrzymywać probówki z cieczą w płomieniu (dla uniknięcia lokalnego przegrzania cieczy), a otwór probówki skierować od siebie; ogrzewany w ten sposób roztwór może zajmować co najwyżej połowę pojemności probówki. Dodatkowe zabezpieczenie może stanowić częściowo zasunięta szyba dygestorium.
- ♦ Roztwory zawierające składniki lotne (np. NH_3 , HCl , tlenki azotu) wolno odparywać tylko pod dygestorium, przy włączonym urządzeniu wentylacyjnym.
- ♦ Miejsce oblane stężonym kwasem spłukać roztworem $NaHCO_3$ lub rozcieńczonym amoniakiem, a następnie wodą; miejsce oblane stężoną zasadą spłukać kwasem octowym, a następnie wodą.
- ♦ Należy unikać ryzyka skaleczenia przedmiotami szklanymi. W tym celu, ostre końce precyków szklanych trzeba obtopić w płomieniu palnika. Pęknięte probówki, zlewki, erlenmajerki lub kolby należy wyrzucić. Uwzględnić jednak możliwość naprawy lokalnie uszkodzonych urządzeń szklanych o małym przekroju poprzecznym, np. biurety (dotyczy to wymiany dolnej części biurety, z kurkiem).
- ♦ Palnik gazowy powinien być połączony z kurkiem gazowym za pomocą szczelnego węża gumowego. W szczególności należy sprawdzić, czy końce tego węża nie są pęknięte.
- ♦ Należy unikać dłuższych chwil bezczynności w pracowni; zapobiega temu właściwa organizacja zajęć.

1.3. Program, organizacja i warunki zaliczenia ćwiczeń

Przedmiot Chemia analityczna w programie studiów podzielono na dwie części: Chemię analityczną I (analiza klasyczna) oraz Chemię analityczną II (analiza instrumentalna).

Przedstawiony niżej program ćwiczeń laboratoryjnych z chemii analitycznej I dobrano tak, by zapoznać studentów z najważniejszymi działami analizy miareczkowej, typowymi oznaczeniami analizy wagowej i analizą niektórych materiałów złożonych (woda naturalna, cement).

Wykaz oznaczeń przewidzianych do wykonania

ANALIZA WAGOWA

- Oznaczanie siarczanów w postaci **BaSO₄**
- Oznaczanie żelaza(III) w postaci **Fe₂O₃**
- Oznaczanie glinu jako 8-oksychinolinianu glinu
- Oznaczanie niklu jako dimetyloglioksymianu niklu.

Jedno oznaczenie jest obowiązkowe.

ANALIZA MIARECZKOWA

Alkacymetria

- sporządzenie i mianowanie 0,1 mol/l roztworu NaOH
- alkalimetryczne oznaczanie kwasu solnego
- alkalimetryczne oznaczanie kwasu octowego
- sporządzenie i mianowanie 0,1 mol/l roztworu HCl
- acydymetryczne oznaczanie wodorotlenku sodu

Redoksometria

- manganometryczne oznaczanie kwasu szczawiowego
- manganometryczne oznaczanie żelaza
- sporządzenie i mianowanie roztworu tiosiarczanu sodu
- jodometryczne oznaczanie miedzi

Argentometria

- oznaczanie chlorków metodą Mohra

Kompleksonometria

- sporządzenie 0,01 mol/l roztworu EDTA
- kompleksonometryczne oznaczanie cynku
- kompleksonometryczne oznaczanie wapnia

ANALIZA MATERIAŁÓW ZŁOŻONYCH

- Analiza wody – wybrane oznaczenia
- Analiza cementu – wybrane oznaczenia

Jedno z oznaczeń materiałów złożonych jest obowiązkowe.

Student przystępujący do zajęć przygotowuje stanowisko pracy, otrzymuje szkło laboratoryjne, zapoznaje się z tematyką ćwiczeń i przepisami BHP obowiązującymi w laboratorium.

Warunkiem rozpoczęcia pracy doświadczalnej w danym dziale analizy jest posiadanie niezbędnej wiedzy teoretycznej w zakresie tej analizy. Wiedzę tę egzekwuje się poprzez sprawdzian (kolokwium). Warunkiem zaliczenia ćwiczeń jest uzyskanie pozytywnych ocen z następujących sprawdzianów:

1. Podstawy analizy wagowej, technika pracy w laboratorium analitycznym; statystyczne opracowanie wyników analiz (2. tydzień ćwiczeń),
2. Podstawy analizy miareczkowej, alkałimetria (4. tydzień ćwiczeń),
3. Redoksometria (6. tydzień ćwiczeń),
4. Analiza grawimetryczna (wagowa), miareczkowanie strącaniowe, kompleksometria i analiza materiałów złożonych (9. tydzień ćwiczeń).

Szczegółowy zakres zagadnień przewidzianych na poszczególne kolokwia będzie podany oddzielnie. Po zaliczeniu kolokwium student otrzymuje zadanie praktyczne z odpowiedniego działu analizy.

Oznaczenie wagowe, ze względu na jego czasochłonność, wykonuje się jednokrotnie.

Zadania z analizy miareczkowej (roztwory) będą dostarczone w kolbie miarowej o pojemności nominalnej 100 ml.

Po rozcieńczeniu otrzymanego roztworu wodą destylowaną do kreski oraz starannym wymieszaniu zawartości kolby, wykonuje się kolejno miareczkowanie trzech próbek, pobranych z kolby pipetą o nominalnej pojemności 20 lub 25 ml. Jeśli różnica zmierzonych objętości V_k [ml]¹ jest większa od 0,1 ml, należy wykonać dodatkowe miareczkowanie.

¹ Por. p. 4.8.

Warunkiem zaliczenia zadania jest przedłożenie zeszytu laboratoryjnego z dokumentacją ćwiczenia i uzyskanie pozytywnej oceny za wykonane oznaczenie.

Kryteria oceny. Błąd względny oznaczenia $< 1\% \Rightarrow$ bd, $< 2\% \Rightarrow$ db, $< 3\% \Rightarrow$ dst. Gdy błąd względny oznaczenia jest większy niż 3%, zadanie trzeba powtórzyć.

Warunkiem zaliczenia ćwiczeń jest uzyskanie pozytywnych ocen ze sprawdzianów i wykonanie wszystkich przewidzianych programem oznaczeń z oceną co najmniej dostateczną.

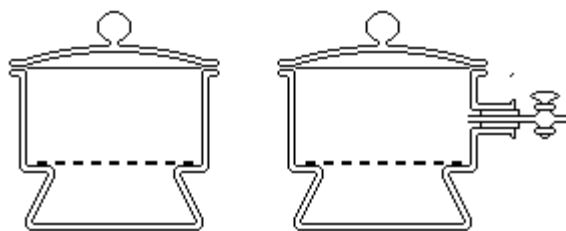
1.4. Sprzęt laboratoryjny do analizy wagowej i miareczkowej

W analizie wagowej i miareczkowej stosuje się naczynia szklane i inne akcesoria przedstawione na rys.1.1 i 1.2. Część tych urządzeń stanowi standardowe wyposażenie szafki laboratoryjnej do użytku studentów.

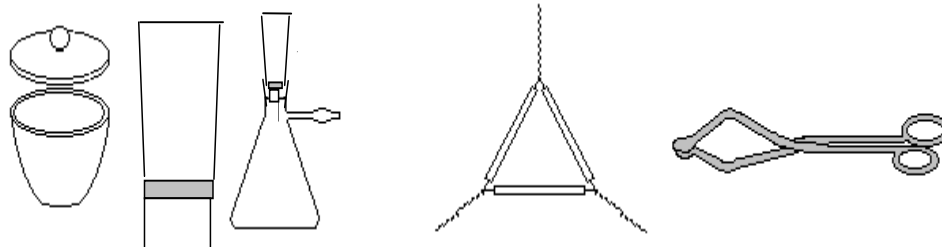
Eksykatory – służą (a) do przechowywania tygli i substancji absorbujących wilgoć lub (b) do suszenia substancji pod próżnią. W dolnej części eksykatora umieszcza się substancję suszącą, np. żel krzemionkowy, bezwodny CaCl_2 , itp. Często stosuje się wysuszony żel krzemionkowy z domieszką soli kobaltu; suchy żel zabarwiony solami kobaltu jest niebieski, a przy pochłanianiu wody zmienia barwę na różową. Eksykator można także użyć jako **hydrostat**, czyli naczynie o stałym poziomie wilgotności służące do przechowywania hydratów; np. boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ przechowuje się nad nasyconym roztworem bromku sodu. Pokrywa i kołnierz eksykatora są szlifowane – po to, by ich powierzchnie przylegały do siebie; dla poprawienia szczelności, powierzchnie te pokrywa się cienką warstewką smaru. Górna część eksykatora jest oddzielona od dolnej wkładką porcelanową z otworami na tygle.

Tygle. Do prażenia osadów w analizie wagowej studenci stosują tygle porcelanowe. W tym celu używa się także tygle kwarcowe lub metalowe (np. niklowe, platynowe), o różnych wielkościach i kształtach (wysokie i wąskie lub niskie i szerokie). Tygiel powinien być wyposażony w przykrywkę, użyteczną w trakcie spalania sączka i prażenia osadu.

Tygle porcelanowe charakteryzują się małą odpornością na gwałtowne zmiany temperatury (pękają!); wady tej są pozbawione tygle kwarcowe. Dodatkową zaletą tygli kwarcowych jest ich przezroczystość, umożliwiającą obserwację procesu spalania sączka i prażenia osadu.

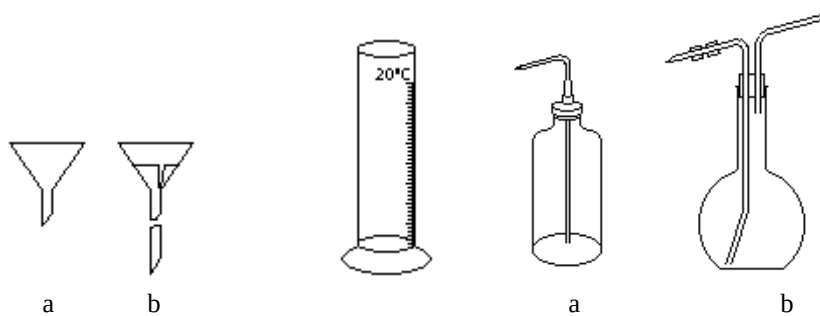


a b
eksykatory: a – zwykły, b – do suszenia pod próżnią



a b c
a – tygiel zwykły z przykrywką
b – tygiel ze spiekim szklanym
c – zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

a b
a – trójkąt do prażenia tygli
b – szczypce do przenoszenia tygli

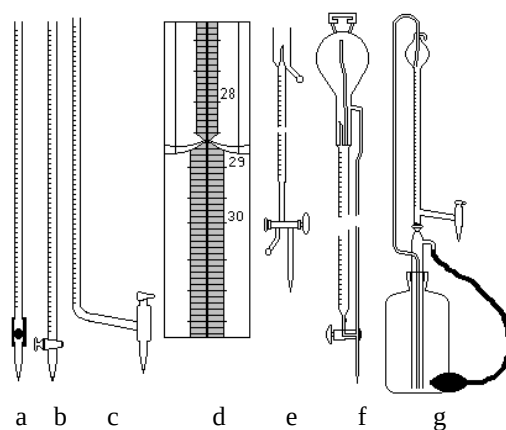
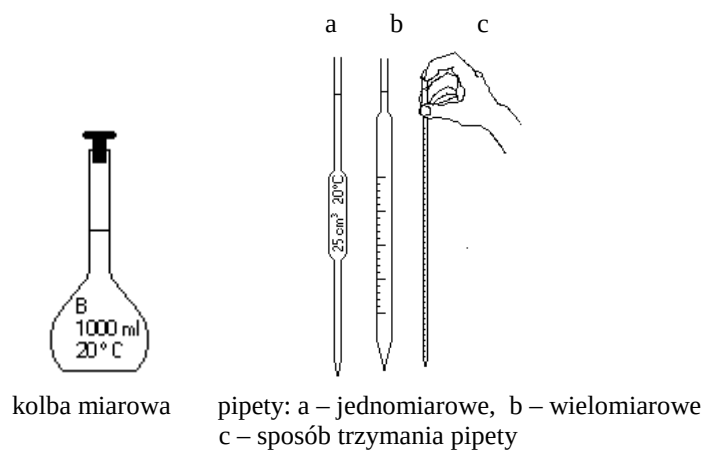


a b
a – lejek zwykły
b – lejek analityczny
(z długą nóżką)

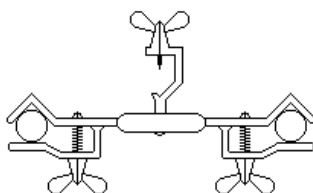
cylinder miarowy

a b
tryskawka:
a – z tworzywa sztucznego
b – szklana

Rys.1.1. Sprzęt i szkło laboratoryjne do analizy wagowej



biurety: a – z perełką szklaną, b, c – z kurkiem, d – fragment biurety Schellbacha,
biurety z automatycznym nastawieniem zera: e – biureta Dafferta,
f – biureta z pojemnikiem na titrant, g – biureta Pelleta



uchwyt do biuret

Rys.1.2. Sprzęt laboratoryjny i szkło miarowe do analizy miareczkowej

Tygły metalowe (platynowe) ogrzewają się równomiernie i szybko, czas ich studzenia jest krótki. Do niektórych analiz (np. oznaczanie krzemionki przez odpędzenie SiF_4 utworzonego w reakcji SiO_2 z HF) tygły platynowe są niezbędne. Przed użyciem tygla platynowego należy dokładnie zapoznać się z zasadami posługiwania się takimi tyglami. Uszkodzenie tygla platynowego może być spowodowane np. utworzeniem stopów platyny z innymi metalami w wysokiej temperaturze.

Tygły ze spiekami szklanymi są to naczynia szklane, z wtopionym sączkiem z porowatego spieku szklanego lub kwarcu; służą one do odsączania i suszenia osadów (rys.1.1). Grubość spieku jest kompromisem wymogów: odporności mechanicznej i szybkości sączenia. Efektywność sączenia zależy od rozmiaru porów, grubości filtru, stanu jego powierzchni, lepkości cieczy, temperatury i ciśnienia. Szybkość sączenia maleje ze wzrostem stopnia dyspersji osadu i jego ilości na sączku.

Na zewnętrznej ścianie tygla jest podane oznakowanie wielkości porów. W analizie stosuje się na ogół tygły G-4 lub G-5 dla osadów drobnoziarnistych. Im większa cyfra następuje po literze G², tym mniejsza jest średnica porów w spieku.

Sączenie osadów w tyglach ze spiekami szklanymi wykonuje się pod zmniejszonym ciśnieniem wytwarzanym za pomocą pompki wodnej; tygiel umieszcza się wówczas w kolbie ssawkowej za pomocą miękkiego uszczelnienia gumowego. Tygły szklane nie nadają się do sączenia gorących, stężonych roztworów mocnych zasad, które powodują powiększanie się i rozpadanie porów filtrów.

Lejki. Rozróżnia się lejki (a) zwykłe i (b) analityczne (zwane też ilościowymi). Kąt rozwarcia stożka lejka analitycznego umożliwia szczelne dopasowanie w nim standardowo złożonego sączka bibułowego (rys.1.9). Sączek ten jest podtrzymywany na czterech krawędziach lejka, a pozostawione w okolicy wierzchołka stożka wgłębienia, przedzielone czterema krawędziami podtrzymującymi część powierzchni sączka, zwiększają czynną (poddaną działaniu podciśnienia) powierzchnię sączka, z której następuje sączenie. Niewielkie podciśnienie wytwarza przesącz spływający segmentami z długiej nóżki lejka.

Do wymycia resztek osadu ze zlewki a także do przemywania osadu na sączku służy **tryskawka** (rys.1.1).

Trójkąt z rurkami porcelanowymi służy do prażenia tygli, a szczypce do przenoszenia tygli. Wewnątrz tego trójkąta umieszcza się tygły podczas spalania sączka lub prażenia osadu. Gorące tygły przenosi się szczypcami metalowymi.

² G jest symbolem dla szkła jenajskiego (G = Gerateglas); średnica porów sączka G-4 wynosi 2,2 mm, a sączka G-5 – 1-1,5 mm.

Pomiary objętości cieczy (roztworu, rozpuszczalnika) przeprowadza się za pomocą naczyń miarowych: kolb, pipet, biuret i cylindrów miarowych. Rozróżnia się naczynia miarowe z jedną zaznaczoną pojemnością i naczynia z podziałką.

Kolby miarowe (rys.1.2) są płaskodennymi kolbami przewężonymi w górnej części w długą cylindryczną szyjkę, na której zaznaczono poziom nominalnej pojemności kolby, np. 100 ml, wyznaczonej dla temperatury 20 °C. Na ścianie kolby podana jest jej pojemność, temperatura kalibracji i klasa kalibracji (A – wyższa lub B – niższa) oraz rodzaj szkła.

Kolby miarowe są naczyniami miarowymi o różnych pojemnościach nominalnych, od 5 ml do 2 l, często zaopatrzonymi w doszlifowany korek. Służą do sporządzania roztworów mianowanych i rozcieńczania próbek.

Pipety jednomiarowe (a). Są to rurki szklane, w środkowej części rozszerzone, z oznaczoną kreską kalibracyjną wokół rurki. Służą do dokładnego odmierzenia ściśle określonej (jednakowej) objętości cieczy. Końcówka pipety jest zwężona (średnica wewn. ok. 1 mm). Oznakowane są podobnie jak kolby miarowe.

Pipety wielomiarowe (b). Są to rurki szklane z podziałką, stosowane do (zazwyczaj mniej dokładnego) odmierzenia określonych (różnych) objętości cieczy. Oznakowane są podobnie jak kolby miarowe.

W mikroanalizie, do precyzyjnego odmierzenia małych objętości (np. 5 μ l $\pm$ 1 ml) cieczy stosuje się pipety nastawne jedno- lub wielokanałowe.

Biurety. Służą do odmierzenia i dozowania różnych objętości cieczy, a przede wszystkim do miareczkowania. Rozróżnia się: biurety z kurkiem (a, b) lub z kulką (perełką) szklaną (c), biurety Schellbacha (d) z niebieskim paskiem na białym tle tylnej ścianki biurety, ułatwiającym prawidłowy odczyt poziomu cieczy w biurecie, (e) biurety z automatycznym nastawianiem zera, (f) biureta Dafferta, (g) biurety połączone z pojemnikiem na titrant i (h) biuretę Pelleta. Biurety (a) ÷ (d) umocowuje się w statywie za pomocą odpowiednich uchwytów do biuret (rys.1.2).

Cylinder miarowy (rys.1.2) służy do odmierzenia cieczy wówczas, gdy nie jest wymagana duża dokładność pomiaru jej objętości, np. przy zakwaszaniu próbek, wprowadzaniu odczynnika strącającego itp.

1.4.1. Nowoczesne urządzenia laboratoryjne stosowane w analizie klasycznej

Przedstawione powyżej niektóre naczynia laboratoryjne i inne urządzenia wspomagające analityka w jego pracy laboratoryjnej różnią się (niejednokrotnie w zasadniczym stopniu) pod względem rozwiązań technicznych od oferowanych

współcześnie przez wytwarzające je firmy – krajowe i zagraniczne. Dane dotyczące tych urządzeń są prezentowane m.in. w licznych czasopismach naukowych. Chociaż dominujące miejsce zajmuje tam reklama nowoczesnych urządzeń analizy instrumentalnej, to prezentują się również firmy produkujące podstawowy sprzęt laboratoryjny. Ważną pozycję w tym względzie stanowi miesięcznik *International Laboratory* (W. Brytania), obok którego ukazuje się *International Laboratory, News Edition*. Zbliżony asortyment wyrobów jest prezentowany m.in. w miesięczniku *International Biotechnology Laboratory*, wraz z adresami internetowymi www. Niezależnie od tej formy prezentacji, renomowane firmy wydają również katalogi sprzętu laboratoryjnego oraz prospekty firmowe.

1.4.2. Wyposażenie szafki laboratoryjnej

Na pierwszych zajęciach laboratoryjnych studenci wypożyczają na okres 1 semestru szkło i przyrządy laboratoryjne. Szafka zawiera wyposażenie standardowe, za które studenci są materialnie odpowiedzialni i które obowiązani są zwrócić je w całości na końcu semestru. Szkło i przyrządy laboratoryjne potrzebne do jednorazowego użytku student wypożycza na rewers.

Wyposażenie szafki studenckiej obejmuje zwykłe szkło laboratoryjne: zlewki, kolby stożkowe (erlenmajerki), cylindry miarowe, szkiełka zegarkowe, naczynka wagowe, a także szkło potrzebne do analizy wagowej (lejki analityczne, tygłe, ekcykator) oraz szkło miarowe, przedstawione na rys.1.1 i 1.2.

1.5. Przygotowanie szkła laboratoryjnego

Przed rozpoczęciem właściwych zajęć należy przygotować posiadane wyposażenie do przewidzianych dla nich zadań.

Eksykator należy wytrzeć suchą ściereczką lub (po chwilowym przeniesieniu żelu krzemionkowego do czystej, suchej zlewki) umyć i dokładnie wysuszyć, po czym powtórnie przenieść żel do ekcykatora. Powierzchnie szlifowane posmarować cienką warstwą smaru do szlifów.

Uwaga: Przy przenoszeniu, pokrywę ekcykatora należy przytrzymywać kciukami.

Tygłe porcelanowe należy umyć roztworem kwasu solnego o stężeniu 1:1. Tygłe nowe, jeszcze nie używane, należy wygotować w kwasie solnym (1:1), a następnie dokładnie umyć – najpierw wodą wodociągową, a potem destylowaną i po wstępnym wysuszeniu w suszarce elektrycznej prażyć w takich warunkach, w jakich

będzie prażony osad. Tygla przed prażeniem należy oznaczyć (np. numer, inicjały) za pomocą roztworu soli kobaltu(II) lub żelaza(III).

Tygla ze spiekem szklanym (G-4, G-5) oczyszcza się roztworem HCl (1:1) (zimnym lub ogrzanym do temperatury 60-70 °C). Nie wolno spieku przemywać stężonym kwasem siarkowym lub chromianką, ponieważ wskutek działania kwasu siarkowego substancja organiczna zanieczyszczająca spiek ulegnie zwęgleniu, co uniemożliwi jej usunięcie i doprowadzenie tygla do stałej masy. Po umyciu, tygiel należy umieścić w kolbce ssawkowej i pod zmniejszonym ciśnieniem starannie(!) przepłukać wodą destylowaną. Aby przyspieszyć przygotowanie tygla ze spiekem szklanym do analizy należy, po opłukaniu wodą destylowaną, przemyć go niewielką ilością czystego acetonu i suszyć do stałej masy w tej temperaturze, w której będzie suszony osad. Efektywność suszenia z udziałem acetonu jest większa, gdyż prężność jego par w danej temperaturze, a więc i szybkość parowania, jest większa niż dla wody.

Naczynia miarowe. Każdorazowe przygotowanie naczyń miarowych do pracy polega na sprawdzeniu ich czystości. Gdy wewnętrzne ścianki naczyń miarowych są zatłuszczone, to przy opróżnianiu pozostają na nich krople roztworu. Do odtłuszczenia należy stosować alkoholowy roztwór KOH lub ciepłe (ale nie gorące!) roztwory środków (detergentów) do mycia szkła i szczotkę do mycia biuret. Naczynie należy następnie dokładnie przemyć wodą wodociągową i destylowaną. Jeśli po umyciu na ściankach naczynia nadal pozostają krople cieczy, do odtłuszczenia naczynia można zastosować mieszaninę chromową (tzw. „chromiankę”). Przy jej stosowaniu należy zachować daleko idące środki ostrożności. W tym celu „chromiankę” ogrzewa się do temperatury około 50 °C, napełnia nią naczynie i pozostawia przynajmniej na pół godziny (pipetę napełnia się „chromianką” stosując urządzenie zasysające). Chromiankę należy zlać do ponownego użycia, a szkło spłukać obficie wodą wodociągową i destylowaną.

1.5.1. Kalibracja naczyń miarowych – uwagi ogólne

Naczynia miarowe ³ (szkło miarowe) służą do dokładnego odmierzania objętości roztworów. Są to: pipety jednomiarowe i wielomiarowe, biurety o pojemności 25 lub 50 ml oraz kolby miarowe o różnych pojemnościach.

³ W polskich normach dotyczących analizy chemicznej dla określenia szkła miarowego używa się nazwy szkło pomiarowe.

Kolb miarowych używa się do przygotowywania roztworów o znanym stężeniu i do dopełniania roztworów do określonej objętości.

Biurety służą do dozowania roztworów mianowanych podczas miareczkowania, przy czym strumień wypływającej stąd cieczy zatrzymuje się przez zamknięcie (obrót) kurka biurety. Można także odmierzać nimi dowolną objętość cieczy, nie przekraczającą nominalnej pojemności biurety.

Pipety służą do dokładnego odmierzania określonej objętości badanego roztworu.

Naczynia miarowe są cechowane (kalibrowane) fabrycznie, przy czym kolby miarowe są kalibrowane „na wlew” (tj. określa się objętość cieczy w niej zawartej), zaś pipety i biurety „na wylew” (tj. określa się objętość wypływającej z nich cieczy). Objętość cieczy wypływającej z pipety jest mniejsza od objętości cieczy faktycznie w niej zawartej; różnica ta równa się objętości cieczy pozostającej, wskutek adhezji, na ściankach i w końcówce („nóżce”) pipety po jej opróżnieniu. Na naczyniach miarowych są wytrawione liczby wskazujące nominalną pojemność naczynia, temperaturę kalibracji, gatunek szkła oraz znak firmowy. Naczynia miarowe są produkowane w dwóch klasach (A i B) o różnej dopuszczalnej tolerancji różnicy między pojemnością rzeczywistą i nominalną (błąd dokładności). Dopuszczalne odchylenia pojemności rzeczywistej od nominalnej według polskich przepisów normalizacyjnych dla niektórych naczyń miarowych zebrano w tablicy 1.1.

Niektóre naczynia miarowe są certyfikowane, tj. opatrzone znakiem legalizacji. Jeżeli takich znaków nie ma, pojemność naczynia należy przed użyciem sprawdzić (skalibrować). Gdy naczynia miarowe są używane w temperaturze innej niż ta, przy której je skalibrowano, konieczne jest wprowadzenie poprawek. W temperaturze otoczenia, zbliżonej do 20 °C, poprawki te są jednak nieznaczne.

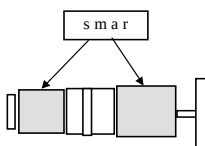
Przed użyciem biurety należy sprawdzić, czy kran jest szczelny i czy daje się swobodnie przekręcać. Jeśli nie, to należy wyjąć kran i usunąć zeń resztki smaru; tak samo należy postąpić z częścią biurety, w której kran się obraca. Kran smaruje się cienką warstwą smaru do szlifów w sposób pokazany na rys.1.3. Nie należy smarować szlifów na wysokości otworu, ponieważ może to spowodować zatkanie kranu.

W praktyce laboratoryjnej, oznaczenia wykonuje się w ten sposób, że próbkę roztworu oznaczanej substancji rozcieńcza się w kolbie miarowej do kreski (pojemność kolby V_f ml), unikając błędu paralaksy (rys.1.4). Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolby, pobiera się stąd pipetą porcję roztworu o objętości V_0 , w której oznacza się składnik badany (analit), by na tej podstawie określić całkowitą zawartość tego składnika w próbce pobranej do analizy. Zastosowanie kolby o

pojemności V_f , przewyższającej kilkakrotnie pojemność V_0 , umożliwia wykonanie kilku oznaczeń składnika w danej próbce, co uwiarygadnia wyniki analizy i stanowi podstawę statystycznej oceny wyniku oznaczenia.

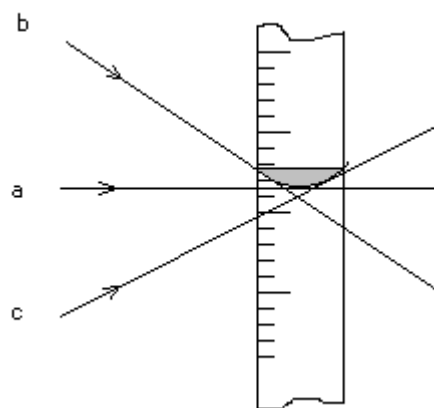
Tablica 1.1
Charakterystyka naczyń miarowych

Rodzaj szkła miarowego	Pojemność nominalna [ml]	Dopuszczalne odchylenie od pojemności nominalnej [ml], wg PN	
		klasa A	klasa B
Biurety	25	0,030	0,050
	50	0,050	0,100
Pipety jednomiarowe	10	0,020	0,040
	25	0,030	0,060
Kolby miarowe	100	0,080	0,150
	1000	0,400	0,800



Rys.1.3. Sposób smarowania kranu do biurety

Zdarza się, że rzeczywista pojemność naczyń miarowych różni się od nominalnej, w mniejszym lub większym stopniu. Dlatego sprawdzenie (kalibracja) rzeczywistej pojemności naczyń, za pomocą których wykonuje się oznaczenia ilościowe, jest nieodzownym warunkiem wstępnym do uzyskania poprawnych wyników.



Rys.1.4. Dodatni (b) i ujemny (c) błąd paralaksy; wskazany jest odczyt z pozycji poziomej (a)

Pojemności V_f i V_0 wyznacza się poprzez pomiar masy wody destylowanej, spełniającej w tym przypadku rolę wzorca. Ponieważ gęstość (d_w) wody zmienia się z temperaturą, nieodzowny jest pomiar temperatury (t , °C) wody użytej do kalibracji naczyń miarowych.

Przed kalibracją naczyń miarowych konieczne jest ich dokładne umycie za pomocą płynów odtłuszczających; aktywnym środkiem odtłuszczającym jest m.in. alkoholowy roztwór KOH. Pipetę wystarczy dokładnie umyć (odtłuścić), nie trzeba jej suszyć. Umytą kolbę suszy się na powietrzu, po odwróceniu jej dnem do góry. Efektywność suszenia zwiększa się po przemyciu kolby małą porcją acetonu; pary acetonu można dodatkowo odprowadzać za pomocą rurki szklanej lub pipety połączonej z pompką próżniową. Nie zaleca się natomiast suszenia kolby w suszarce, gdyż po wysuszeniu i ochłodzeniu do temperatury pokojowej kolba nie osiąga swej pierwotnej pojemności nominalnej.

Przy sprawdzaniu pojemności V_0 pipety należy zassać doń wodę destylowaną o znanej temperaturze, bliskiej 20 °C, a następnie, po ustaleniu dolnego menisku wody na poziomie kreski pipety oraz osuszeniu nóżki i końcówki pipety kawałkiem bibuły, wylać ją do suchego, uprzednio zważonego wraz z przykrywką naczynka wagowego lub (lepiej) suchej z zewnątrz kolby miarowej. Po swobodnym wypłynięciu wody z pipety (powinna ona równomiernie zwilżać jej wnętrze) należy kapilarną końcówką pipety (obracając nią) dotknąć ścianki naczynka wagowego (lub kolby) w której zebrano wodę z pipety, odczekać ok. 5 sek. (kropki po-

zostałej w końcówce pipety nie wydmuchiwać!) i zważyć zamknięte naczynko z wodą z dokładnością $\pm 0,1$ mg.

Tablica 1.2

Gęstość (d_w , g/ml) wody w zakresie temperatur (t) $15 \div 25$ °C

t [°C]	d_w [g/ml]
15	0,999099
16	0,998943
17	0,998774
18	0,998595
19	0,998405
20	0,998203
21	0,997992
22	0,997770
23	0,997538
24	0,997296
25	0,997044

1.5.1.1. Kalibracja kolby

Suchą kolbę miarową, o nominalnej pojemności 100 ml, należy zważyć z dokładnością $\pm 0,1$ mg (masa m_0), następnie napełnić do kreski wodą destylowaną o znanej temperaturze zbliżonej do 20 °C i ponownie zważyć (masa m_1), a z różnicy mas obliczyć masę wody $m_w = m_1 - m_0$. Pojemność kolby wynosi

$$V_f = \frac{m_1 - m_0}{d_w} \quad (1.1)$$

gdzie d_w [g/ml] jest gęstością wody o temp. t °C użytej do kalibracji (patrz tablica 1.2). Porównać wartość V_f obliczoną ze wzoru (1.1) z wartością nominalną (odczytaną na kolbie).

1.5.1.2. Kalibracja pipety

Do pipety wciągamy wodę powyżej poziomu kreski i, po wytarciu suchą bibułą powierzchni pipety (jej części uprzednio zanurzonej w wodzie), ustawiamy ją pionowo i doprowadzamy poziom wody do kreski. Po usunięciu (dotknięciem skrawka bibuły) kropli po zewnętrznej stronie wylotu pipety wprowadzamy (powoli i ostrożnie!) jej zawartość do uprzednio zważonej kolby (masa m_2) i po zważeniu kolby z wodą otrzymujemy masę m_3 . Pojemność pipety oblicza się ze wzoru

$$V_0 = \frac{m_3 - m_2}{d_w} \quad (1.2)$$

Pożądane jest 3-krotne wykonanie oznaczenia V_0 ; z otrzymanych wyników ($V_{0,j}$) oblicza się wartość średnią $V_0 = 1/3 \cdot \sum V_{0,j}$.

1.5.1.3. Współmierność kolby i pipety

Wielkością użyteczną w praktyce laboratoryjnej jest tzw. współmierność (w) kolby i pipety, określona wzorem

$$w = \frac{V_f}{V_0} \quad (1.3)$$

Jeśli m_1 jest masą analitu określoną z analizy V_0 ml roztworu pobranego pipetą, to masa tego analitu znajdującego się w kolbie V_f wynosi $m = m_1 \cdot w$, co wynika z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} V_0 & - & m_1 \\ V_f & - & m \end{array}$$

Każdy student wyznacza rzeczywiste pojemności kolby o nominalnej pojemności 100 ml i pipety o pojemności 20 lub 25 ml. Zestaw ten (tj. parę: kolba i pipeta) należy koniecznie oznakować w sposób trwały (np. nazwiskiem użytkownika), gdyż będzie on wielokrotnie stosowany w trakcie ćwiczeń z analizy miareczkowej. W kolbie tej student otrzyma roztwór do analizy miareczkowej, a po rozcieńczeniu tego roztworu wodą „do kreski” i dokładnym wymieszaniu pobierze stąd pipetą próbki do analizy, o objętości 20 lub 25 ml.

1.6. Waga analityczna

1.6.1. Uwagi ogólne

Waga analityczna jest podstawowym przyrządem, stosowanym m.in. w analizie grawimetrycznej, umożliwiającym wyznaczenie masy substancji nie przekraczającej 200 g z dokładnością $\pm 0,1$ mg. Ważenie polega na porównaniu ciężaru próbki, położonej na jednej szalce wagi, z ciężarem odważników położonych na drugiej szalce. Z równości ciężarów wnioskuje się o równości mas⁴.

W laboratorium do użytku studentów przeznaczone są wagi półautomatyczne i automatyczne. W wagach automatycznych, wszystkie odważniki nakłada się na belkę wagi za pomocą zespołu dźwigni i pokręteł. W wagach półautomatycznych nakłada się w ten sposób odważniki o masie mniejszej niż 1 g, po uprzednim nałożeniu cięższych odważników na szalkę wagi za pomocą pincety. Miligramy i dziesiąte części miligrama (a w niektórych typach wag także setne części grama) odczytuje się wprost z wychylenia wskazówki na odpowiednio wyskalowanej podziałce.

Właściwy sposób obchodzenia się z wagą analityczną zapewnia długi okres jej eksploatacji oraz umożliwia uzyskiwanie prawidłowych wyników.

Poważnym źródłem błędów związanym z wyznaczeniem masy jest (a) korozja odważników i innych elementów wagi współdziałających w porównywaniu mas. Dlatego w szafce wagi należy umieścić naczynko z środkiem suszącym (żel krzemionkowy). Do wad konstrukcyjnych zalicza się (b) niejednakową długość ramion wagi. Stosunkowo niewielkie błędy są związane z (c) efektem wyporu powietrza. Efekt (a) może ograniczyć właściwa konserwacja wagi i powtórna kalibracja odważników, efekt (b) określa się przez podwójne ważenie, miarą efektu (c) jest tzw. poprawka na ważenie w próżni.

1.6.2. Czułość wagi

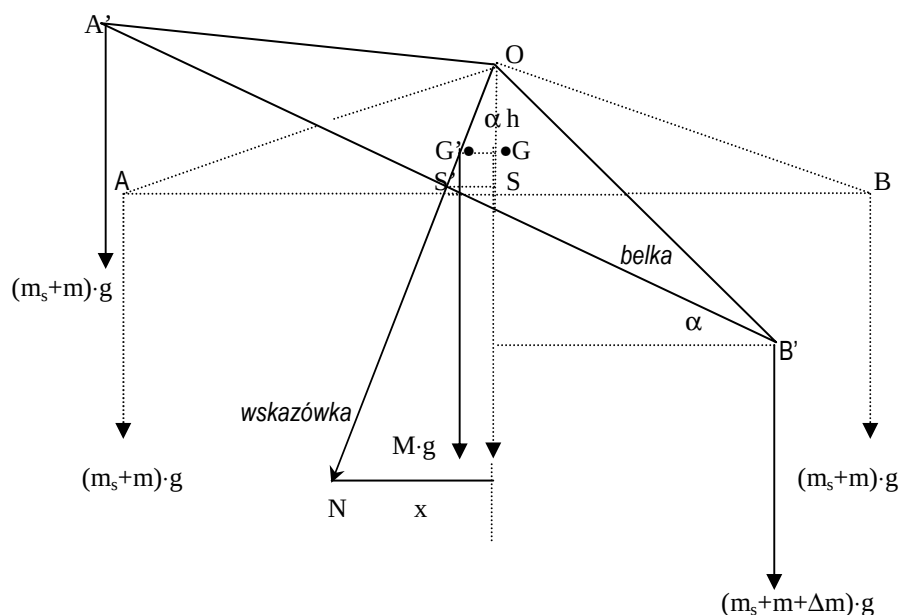
Warunek równowagi przy wychylonym położeniu belki określamy (przy założeniu ważenia w próżni, p. 1.6.3) jako równowagę momentów sił, określonych względem prostej przechodzącej przez punkty O i G, tj.

$$M \cdot g \cdot h \cdot \sin \alpha + 2(m_s + m) \cdot g \cdot a \cdot \sin \alpha = \Delta m \cdot g \cdot l \cdot \cos \alpha \quad (1.4)$$

⁴ Uwaga ta odnosi się ściśle do ważenia w próżni (por. p. 1.6.3 i problem 198).

Stąd

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta m \cdot l}{M \cdot h + 2(m_s + m) \cdot a} \quad (1.5)$$



Rys. 1.5. Położenie belki wagi (a) przy jednakowym obciążeniu obu jej ramion (linia przerywana) i (b) przy dodatkowym obciążeniu prawej szalki wagi masą Δm (linia ciągła). Oznaczenia: A i B – punkty zawieszenia szalek na belce związanej sztywno ze wskazówką; M – łączna masa belki ze wskazówką; O – punkt obrotu belki ze wskazówką wokół krawędzi pryzmatu; OA = OB = l; m_s – masa każdej z szalek wraz z jej wieszakiem, m – masa ciał (odważników lub ciał ważonych na odpowiednich szalkach) przy poziomym położeniu linii AB; S – punkt przecięcia z AB linii poprowadzonej z O prostopadle do AB; OS=OS' = a; G – środek ciężkości belki ze wskazówką; α – kąt SOS' obrotu względem poziomego położenia równowagi, spowodowany dodatkem masy Δm na prawą szalkę; A', B', G', S' – położenia punktów A, B, G, S po obrocie belki; $h = OG' = OG$; ϕ – kąt AOG (G'OB'); kąty OSB i OS'B' są kątami prostymi

Gdy α [rd] jest małe, można przyjąć, że $\operatorname{tg} \alpha = \alpha + \alpha^3/3 + \dots \cong \alpha$. Stąd czułość wagi, określona wzorem $s = (180/\pi) \cdot \alpha / \Delta m$ [stopień/mg], wynosi

$$s = \frac{0,0573 \cdot l}{M \cdot h + 2 \cdot (m_s + m) \cdot a}$$

gdzie α jest kątem wychylenia wskazówki ($b = ON$ – długość wskazówki) wagi, spowodowanego dodatkową masą Δm wprowadzoną na jedną z szalek wagi. Zauważmy, że przy tym $\sin\alpha = \alpha - \alpha^3/6 + \dots \cong \alpha = x/b$, gdzie x jest położeniem końca wskazówki na skali wagi, określonym względem prostej, przechodzącej przez punkty O i S .

1.6.3. Poprawka na ważenie w próżni

Zgodnie z prawem Archimedesesa ciało zanurzone (całkowicie lub częściowo) w płynie (cieczy lub gazie) jest wypierane siłą równą ciężarowi wypartego płynu. Ciało o objętości $V \text{ cm}^3$ zanurzone w płynie o gęstości $d [\text{g/cm}^3]$ jest wypierane siłą $P' = d \cdot V \cdot g$, gdzie $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ jest przyspieszeniem ziemskim (natężeniem pola grawitacyjnego). Ten efekt zastosujemy do określenia poprawki na ważenie w próżni dla wagi równoramiennej ($l_1 = l_2 = l$). Stan równowagi dla wagi przedstawionej na rys.1.6 określa wzór

$$P_1 - P_1' = P_2 - P_2'$$

tj.

$$m_1 \cdot g - d \cdot V_1 g = m_2 g - d \cdot V_2 g$$

$$m_1 - d \cdot V_1 = m_2 - d \cdot V_2 \quad (1.6)$$

Podstawiając $V_1 = m_1/d_1$ i $V_2 = m_2/d_2$ we wzorze (1.6), gdzie d_1 i d_2 są gęstościami $[\text{g/cm}^3]$ ważonego ciała i odważnika(ów), po przekształceniu otrzymujemy zależność

$$m_1 = m_2 \cdot \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{d_2 - d}{d_1 - d}$$

$$m_1 = m_2 \cdot \frac{1 - d/d_2}{1 - d/d_1} \quad (1.7)$$

Zakładając $d \ll d_1$ i $d \ll d_2$ i stosując przybliżenie $1 - d/d_1 = 1/(1 + d/d_1)$, po zaniedbaniu składnika $d^2/(d_1 d_2)$, z (1.7) mamy

$$m_1 = m_2 \cdot (1 + d/d_1 - d/d_2) \quad (1.8)$$

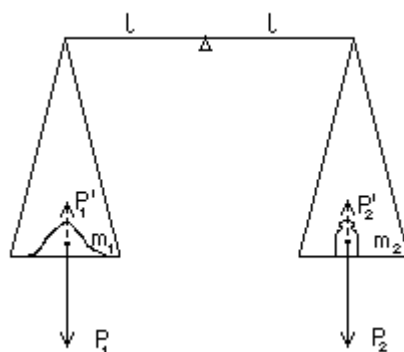
Z (1.8) wynika, że warunek $m_1 = m_2$ jest spełniony w dwóch przypadkach:

1) dla $d = 0$, tj. przy ważeniu w próżni oraz

2) dla $d_1 = d_2$, tj. przy gęstości odważników równej gęstości ciała ważonego. Z reguły $d_1 \neq d_2$, stąd $m_1 \neq m_2$. Znak i wielkość poprawki

$$(m_1 - m_2)/m_2 = d \cdot (1/d_1 - 1/d_2) \quad (1.9)$$

zależą od relacji między d_1 i d_2 .



Rys.1.6. Ilustracja prawa Archimedesesa w odniesieniu do ważenia. Oznaczenia: P_1, P_2 – ciężary ciała i odważników (ważonych w próżni); P'_1, P'_2 – siły wyporu przez powietrze ciała ważonego i odważników; m_1, m_2 – masy ciała ważonego i odważników

Wielkość błędu wynikającego z ważenia w powietrzu opisuje następujący przykład.

Przykład. Masę $m_2 = 1,0000$ g chlorku sodowego ($d_1 = 2,17$ g/cm³) określono przez ważenie odważnikami mosiężnymi ($d_2 = 8,4$ g/cm³).

Gęstość suchego powietrza przy 20 °C i $p = 1$ atm wynosi $d = 0,0012$ g/cm³. Z (1.8) otrzymujemy

$$m_1 = 1,0000 \cdot (1 + 0,0012/2,17 - 0,0012/8,4) = 1,00041$$
 g

Różnica między m_1 i m_2 wynosi 0,041%.

1.7. Przepisy i uwagi dotyczące ważenia na wagach analitycznych

Wagi analityczne znajdują się w specjalnie do tego celu przeznaczonym pomieszczeniu – pokoju wagowym. Każdą analizę lub grupę związanych ze sobą analiz wagowych należy przeprowadzić przy użyciu tej samej wagi i tego samego

kompletu odważników. Student zobowiązany jest do korzystania wyłącznie z tej wagi analitycznej, która została mu uprzednio przydzielona.

Belka wagi oparta jest na ostrzach trzech pryzmatów wykonanych z odpowiednio twardego materiału (np. agatu). Stopień ostrzy pryzmatów wpływa niekorzystnie na powtarzalność wskazań wagi i jej czułość. Wagą należy posługiwać się w sposób pozwalający zminimalizować nieuchronne ścieranie się pryzmatów. Dlatego ostrza pryzmatów mogą opierać się o agatowe płytki tylko w czasie ważenia. Odważniki i przedmioty ważone należy ustawiać na środku szalki. Przy nakładaniu i zdejmowaniu przedmiotu ważonego i odważników z szalek, belka wagi powinna być podparta za pomocą odpowiedniego mechanizmu aretazowego; waga jest wtedy zaaretowana. Należy bezwarunkowo zaaretować wagę również po zakończeniu ważenia. Aretowanie należy wykonywać ostrożnie.

Przed przystąpieniem do ważenia należy koniecznie:

- a) sprawdzić czy waga jest prawidłowo ustawiona (wypoziomowana). Jeśli nie, wypoziomować ją śrubami, na których opiera się podstawa wagi, obserwując położenie pęcherzyka w libelli.
- b) sprawdzić położenie wskazówki wagi nieobciążonej; jeśli punkt zerowy ruchomej skali nie pokrywa się z kreską obserwowaną na matówce, a szalki wagi są czyste (w razie potrzeby, czyści się je za pomocą specjalnie do tego celu przeznaczonego pędzelka) – można dokonać niewielkiej korekty położenia linii zerowej względem zera skali za pomocą pokrętła znajdującego się pod matówką. Gdy zabiegi te nie dają zadowalających rezultatów, należy zdjąć pokrywę wagi i za pomocą tarowników wyrównać obciążenie obu szalek (o wykonanie tej czynności poprosić asystenta!).
- c) sprawdzić, czy obciążenie szalki odpowiednim odważnikiem (10 lub 100 mg – zależnie od typu wagi) powoduje wychylenie wskazówki na cały zakres skali.

Do wag półautomatycznych używa się odważników analitycznych. Odważniki te należy ustawiać na prawej szalce za pomocą pincety znajdującej się przy komplecie odważników. W wagach automatycznych odważniki nakłada się za pomocą systemu dźwigni przez ustawienie pokręteł znajdujących się na zewnątrz obudowy wagi. Odważniki nakłada się delikatnie na środek szalki tak, by po włączeniu wagi nie wystąpiły zbyt duże wahania szalki. Pokrętłami mechanizmu nakładającego odważniki obracać powoli, by nie spowodować zrzucenia lub zaczepienia się odważników. Dla sprawnego ważenia zachować odpowiednią kolejność nakładania odważników. Po wstępnej ocenie masy ważonego przedmiotu (najlepiej zważyć go na wadze technicznej) nakładamy odważniki w systematycznym porządku – od

największych do najmniejszych. Wynik ważenia należy niezwłocznie zanotować w zeszycie laboratoryjnym.

Okienka wagi otwiera się jedynie w celu ustawienia na szalkach odważników i przedmiotu ważonego.

Umieszczane na szalce przedmioty muszą być czyste i suche, zwłaszcza na powierzchni ich zetknięcia z szalką. W szczególności, niedopuszczalne jest ustawianie na szalce wagi przedmiotów będących w kontakcie z powierzchnią stołu laboratoryjnego. Substancje waży się w naczynkach wagowych. Do ważenia należy stosować naczynka wagowe małe (lekkie), gdyż czułość wagi zależy od jej obciążenia. Niedopuszczalne jest ważenie substancji bezpośrednio na szalce lub na papierze. Odsypywanie lub dosypywanie ważonej substancji do naczynka stojącego na szalce wagi jest niedozwolone.

Aby uniknąć wielokrotnego zdejmowania naczynka z szalki zaleca się wstępne zważenie próbki na wadze technicznej. Przedmiot ważony przenosi się za pomocą szczyptec metalowych.

Ważone przedmioty powinny mieć temperaturę otoczenia. Różnica temperatur wagi i przedmiotu ważonego może być przyczyną poważnych błędów, wynikających z wydłużenia ramienia wagi przez ogrzany przedmiot ważony za pośrednictwem ogrzanego przezeń powietrza (prądy konwekcyjne); obserwuje się wówczas efekt „płynięcia” skali wagi. Studzenie wysuszonych lub wyprażonych tygli przeprowadza się w eksykatorach, w warunkach zabezpieczających przed adsorpcją wilgoci z powietrza.

1.8. Czynności przygotowawcze do analizy ilościowej

1.8.1. Wprowadzenie

Chemia analityczna jest nauką o metodach identyfikacji i ilościowego oznaczania zawartości jednego lub więcej składników w próbce substancji badanej. Proces identyfikacji składników nazywa się analizą *jakościową*, oznaczanie ilościowego składu substancji stanowi istotę analizy *ilościowej*.

Aby otrzymać wiarygodne wyniki analizy ilościowej, należy pobrać próbkę, której skład reprezentuje *średni* skład całej analizowanej partii materiału. Taką partią materiału może być np. zawartość wagonu lub cysterny jak i próbki gleby lub wody pobrane z określonych miejsc (np. z pobocza ruchliwej ulicy, z rzeki).

Sytuacja jest złożona w przypadku, gdy materiał tworzący partię jest niejednorodny. Podstawowe znaczenie ma więc prawidłowe pobranie i przygotowanie próbki do analizy.

Na proces analityczny składają się więc następujące czynności:

- 1) pobranie reprezentatywnej próbki,
- 2) przygotowanie próbki,
- 3) ważenie próbki,
- 4) analiza próbki, poprzedzona np. przeprowadzeniem jej do roztworu.

Próbka pobrana do analizy jest wielokrotnie większa od próbki poddanej analizie jednostkowej.

1.8.2. Pobieranie i przygotowanie reprezentatywnej próbki

1.8.2.1. Terminologia dotycząca próbek

Pobieranie próbek i ich przygotowanie do analizy są objęte normami. Odpowiednią normą⁵ jest objęte także nazewnictwo próbek.

Próbka (próba) – podzbiór populacji ogólnej (generalnej), tj. obiektu badań podlegającego badaniu ze względu na określoną cechę (cechy). Z badań wykonanych na próbce wyciąga się wnioski o wartościach tej cechy (cech) w całej populacji. Przygotowanie próbki do badań obejmuje ciąg czynności mających na celu otrzymanie tzw. średniej próbki laboratoryjnej, reprezentatywnej dla całkowitej partii badanego materiału. Materiały sypkie i ciecze pobiera się za pomocą odpowiednich przyrządów do pobierania próbek. I tak, materiały sypkie pobiera się z różnych miejsc partii materiału (próbki miejscowe) lub z różnych opakowań (próbki jednostkowe); próbki te oznaczymy $A_1, A_2, A_3, \dots$. Próbkę ogólną poddaje się kolejno rozdrabnianiu i wielokrotnemu zmniejszaniu (ćwiartowanie, kwartowanie), otrzymując ostatecznie próbkę laboratoryjną odpowiedniej wielkości. Otrzymana (średnia) próbka laboratoryjna powinna być odpowiednio opakowana, przechowywana i oznakowana w sposób zabezpieczający jej identyczność.

Próbka miejscowa (punktowa) – próbka określonej wielkości pobrana z wyznaczonego miejsca badanego materiału lub z wyznaczonego miejsca i w wyznaczonym

⁵ PN-92 C-01010 – Produkty chemiczne stosowane w przemyśle; Pobieranie próbek; Terminologia (tłumaczenie ang. wersji normy ISO 6206:1979).

nym czasie (w przypadku strumienia materiału) – przy założeniu reprezentatywności jej właściwości w określonym otoczeniu tego miejsca (punktu).

Próbka końcowa – próbka utworzona lub przygotowana według określonego planu pobierania próbek i przeznaczona do podziału na trzy jednakowej wielkości porcje, które stanowią: próbka laboratoryjna, próbka odniesienia i próbka magazynowa.

Próbka laboratoryjna – część próbki końcowej, przeznaczona do badań laboratoryjnych. Próbka laboratoryjna - powinna być odpowiednio opakowana, oznakowana i przechowywana w sposób zapewniający jej identyczność. Po przygotowaniu (np. przez zmielenie) otrzymuje się stąd próbkę do badań.

Próbka odniesienia (rozjemcza) – część próbki końcowej, przygotowanej w tym samym czasie i w sposób identyczny jak próbka laboratoryjna. Próbkę odniesienia przechowuje się dla wykonania analizy rozjemczej w przypadku, gdyby wystąpiły rozbieżności między dostawcą i odbiorcą produktu.

Próbka magazynowa – część próbki końcowej, przygotowanej w tym samym czasie i w sposób identyczny jak próbka laboratoryjna. Próbkę magazynową przechowuje się jako zapasową próbkę laboratoryjną do ewentualnego wykorzystania w przyszłości.

Próbka do badań – próbka przygotowana z próbki laboratoryjnej, z której przygotowuje się próbki analityczne.

Próbka analityczna – część materiału pobrana z próbki do badań lub z próbki laboratoryjnej (jeśli obie te próbki są identyczne), przeznaczona w całości do bezpośredniego wykonania badania (oznaczenia analitycznego) lub obserwacji, z punktu widzenia określonej właściwości.

Próba ślepa (zerowa) – pomiar przeprowadzony na próbce (roztworze) zawierającej te same (poza analitem) składniki, o tych samych stężeniach co w próbce analizowanej. Próbkę ślepa (nie zawierającą analitu) wykonuje się w tych samych warunkach, w jakich przeprowadza się analizę próbki na zawartość tego analitu. Na tej podstawie określa się poprawkę na zawartość rozważanego analitu.

1.8.2.2. Próbka do analizy a próbka analizowana

Pierwotna próbka roztworu przeznaczonego do analizy może być

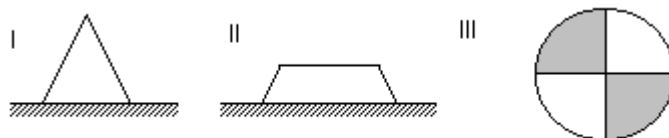
- analizowana w całości lub
- przeniesiona ilościowo do kolby miarowej, skąd, po dodaniu wody destylowanej (i ewentualnie innych składników) oraz uzupełnieniu do kreski i zhomoge-

nizowaniu (ujednorodnieniu składu) mieszaniny, pobiera się jego porcje o dokładnie określonej objętości lub masie.

Homogenizacja przez wymieszanie roztworu ma na celu uzyskanie roztworu w każdym punkcie jednorodnego pod względem składu. Gdy warunek ten nie jest spełniony, skład próbek pobranych z różnych miejsc roztworu jest niejednakowy.

1.8.2.3. Pobieranie próbki stałej (materiał sypki)

Z torebki z dolomitem pobiera się do suchej i zważonej zlewki próbkę o masie ok. 20 g. Próbkę tę po utarciu w moździerzu przesypuje się poprzez lejek szklany (umocowany sztywno w statywie) do szalki Petriego⁶. Utworzony stożek spłaszcza się na „placek” (stożek ścięty) za pomocą drugiej szalki Petriego. Placek ten dzieli się na cztery w przybliżeniu jednakowe części (kwartowanie, rys.1.9). Dwie leżące naprzeciw siebie części pobiera się i łączy, a pozostałe dwie – odrzuca (w praktyce: wysypuje do przygotowanego pojemnika). Z pobranych części powtórnie usypuje się stożek, spłaszcza i kwartuje jak poprzednio. Czynności te powtarza się jeszcze raz i ostatecznie z dwu przeciwnie położonych kwart otrzymuje próbkę do analizy, o masie ok. 5 g, którą przenosi się do słoika szklanego.



Rys.1.7. Etapy zmniejszania próbki ogólnej: I – usypywanie stożka, II – tworzenie stożka ściętego, III – kwartowanie (zakreskowane części próbki stosuje się w powtórzonej procedurze)

1.8.2.4. Pobieranie próbek cieczy; pipetowanie

W zlewce (500 ml) umieszcza się ok. 200-300 ml wody wodociągowej. Stąd pobiera się porcje roztworu pipetą 25 ml, przy czym 3-4 porcje pobieramy wciągając ciecz ustami, następne 3-4 porcje za pomocą tłoka.

Ponieważ powierzchnia swobodna cieczy tworzy tzw. *menisk* wklęsły (wyraźnie widoczny zwłaszcza w słupie wody o małej średnicy), istotny jest wybór poziomu cieczy uważanego za poziom odniesienia. Dla cieczy przezroczystych (np. wody)

⁶ Płytkie naczynie szklane z płaskim dnem.

wygodnie jest przyjąć w tym celu dolny poziom menisku (rys.1.5, poziom a). Należy przy tym unikać błędu *paralaksy*, związanego z niewłaściwym ustawieniem oka.

Przy odmierzaniu objętości cieczy nieprzezroczystych (w tym mętnych) wskazany jest odczyt górnego poziomu słupa cieczy.

1.8.3. Roztwarzanie próbek – przykład

Z dolomitu zebranego w słoiku szklanym (p.1.8.2.1) pobrać próbkę ok. 1 g i odważyć ją w naczyniu wagowym na wadze technicznej z dokładnością $\pm 0,01\text{g}$. Po ostrożnym przeniesieniu próbki do zlewki (250 ml) i spłukaniu pozostałości niewielką ilością wody destylowanej z tryskawki oraz podgrzaniu do ok. 60-70 °C – dodawać porcjami ok. 10-20 ml HCl (1:1) ⁷, mieszając zawartość zlewki przeciem szklanym. Zawartość zlewki przenieść na sączone bibułowe (twarde) umieszczony w lejku ilościowym i przepłukać porcjami ogrzanej do temperatury ok. 60 °C wody destylowanej z tryskawki.

1.8.4. Sączenie osadu

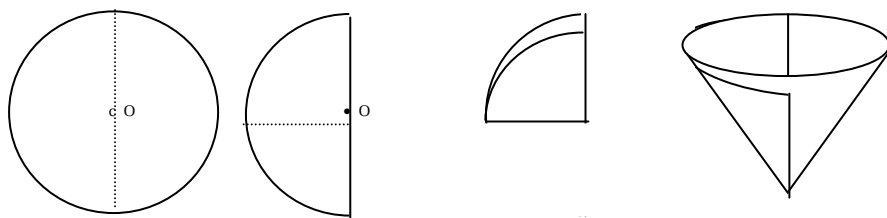
1.8.4.1. Sączki bibułowe

W analizie wagowej rozróżnia się 3 rodzaje sączków bibułowych: twarde, średnie i miękkie. Są to sączki w kształcie koła, różniące się wielkością porów; średnica porów w sączkach twardych jest najmniejsza. Sączki miękkie sprzedaje się w opakowaniach w barwie czerwonej, średnie – w żółtej, twarde – w niebieskiej.

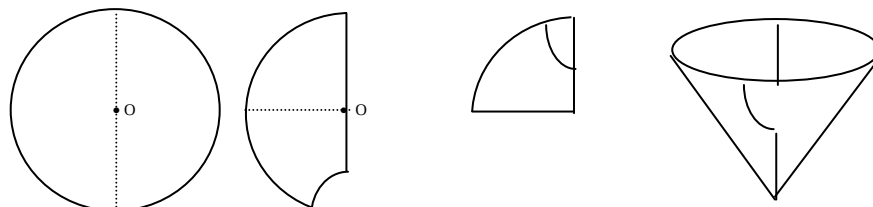
⁷ Termin *roztwarzanie* (odniesiony do substancji stałych) odróżnia się zwykle od *rozpuszczania*. Rozpuszczanie (np. NaCl lub sacharozy w wodzie) jest procesem, w wyniku którego, po dodaniu rozpuszczalnika i utworzeniu układu jednofazowego (roztworu), nie tworzy się w nim nowa jakość – w tym sensie, że po usunięciu rozpuszczalnika wydzieli się pierwotna forma fazy stałej; przy tym jednak w roztworze NaCl dysocjuje na jony, a sacharoza pozostaje w formie cząsteczkowej. Rozróżnienie ww. pojęć jest jednak nieostre, gdyż np. po dodaniu wody (rozpuszczalnika) do azotanu żelaza(III) tworzy się układ z fazą stałą (**Fe(OH)₃**). Po dodaniu rozcieńczonego roztworu HNO₃ do azotanu żelaza(III) osad wodorotlenku nie tworzy się, ale po odparowaniu wody pozostaje azotan żelaza(III) i stężony HNO₃. Po dodaniu stężonego roztworu NH₃ do osadu **AgBr** następuje jego rozpuszczenie, głównie wskutek utworzenia się jonów $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+1}$; przy ogrzewaniu tego roztworu, ulatnia się m.in. NH₃ i w układzie pozostaje **AgBr** jako faza stała. Klasycznym przykładem roztwarzania jest np. działanie roztworu HCl na osad **CaCO₃**, w wyniku czego – po odparowaniu – pozostaje w układzie nowa jakość – chlorek wapnia lub jego hydrat.

Sączi te są pozbawione składników mineralnych, toteż masa pozostałości po ich spopieleniu jest znikomo mała.

Sposób 1



Sposób 2



Rys.1.8. Kolejne etapy dwóch sposobów składania sącza ilościowego
o – środek sącza, linia zgięcia sącza

1.8.4.2. Składanie sącza i sączenie

Sącze ilościowy *twardy* o kształcie koła składać dwoma sposobami przedstawionymi na rys.1.8.

Sącze otrzymany sposobem 1 umieścić w lejku ilościowym i za pomocą niewielkiej porcji wody destylowanej 'przykleić' go do ścianek lejka. Uzyskać stan, w którym strumień wody destylowanej przepuszczonej przez sącze tworzy 'segmenty wodne' w nóżce sącza. Następnie przepuścić przez sącze porcję ok. 100 ml wody wodociągowej. Obejrzeć zawartość sącza a otrzymany przesącz porównać z wyjściową próbką.

1.9. Uwagi o prowadzeniu notatek laboratoryjnych

Istotnym elementem prawidłowej pracy laboratoryjnej jest umiejętność prowadzenia notatek. Niestaranne sporządzanie notatek laboratoryjnych często prowadzi do błędnego wyniku analizy.

W zeszycie laboratoryjnym należy:

- a) wpisać temat oznaczenia i datę jego rozpoczęcia,
- b) podać zasadę oznaczenia i stosowany przepis analityczny (przykład 1) lub sprawozdanie z przebiegu oznaczenia (przykład 2),
- c) podać wszystkie dodatkowe obserwacje i informacje o przebiegu oznaczenia, np. jaką część otrzymanej próbki pobrano do analizy,
- d) zamieścić wyniki wszystkich pomiarów i obliczyć wynik analizy.

Notatki, obliczenia i wyniki należy bezwarunkowo zapisywać w zeszycie, a nie na luźnych kartkach. Zeszyt laboratoryjny studenta stanowi dokumentację jego pracy i po zakończeniu ćwiczenia zostaje przedłożony asystentowi do zaliczenia.

1.9.1. Wzory notatek sporządzanych w zeszycie laboratoryjnym

Przykład 1

Data: 11.11.2001

Wagowe oznaczanie siarczanów w postaci BaSO_4

Osad BaSO_4 strąca się przez dodanie nadmiaru roztworu BaCl_2 do zakwaszonej kwasem solnym próbki (roztworu) zawierającej jony siarczanowe. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu, osad BaSO_4 praży się i waży jako BaSO_4 .

Przepis analityczny

Odczynniki:

HCl , roztwór 1:1 (v/v)

BaCl_2 , roztwór 5% (m/m)

AgNO_3 , roztwór 0,1% (m/m)

Wykonanie oznaczenia

Analizowaną próbkę rozcieńczono wodą do objętości ok. 150 ml, zakwaszono 2 ml roztworu HCl i ogrzano prawie do wrzenia. W osobnej zlewce rozcieńczono

10 ml 5% roztworu BaCl_2 do ok. 50 ml i ogrzano prawie do wrzenia. Tak przygotowany roztwór BaCl_2 dodano w nadmiarze, powoli mieszając, do roztworu badanego. Roztwór wraz z osadem ogrzewano na łaźni wodnej przez godzinę. Sprawdzono całkowitą wytrącenia. Osad sączono przez twardy sączonek, przemywano najpierw gorącą wodą dwukrotnie przez dekantację, a następnie przeniesiono na sączonek i przemywano wodą do całkowitego usunięcia jonów Cl^- (próba z roztworem AgNO_3). Sączonek z osadem wysuszono, spalono a następnie prażono do stałej masy w temp. 600-800 °C.

Wyniki ważeń⁸

masa tygla:

1-sze ważenie: 18,5918 g

2-gie ważenie: 18,5914 g

masa tygla z osadem:

1-sze ważenie: 18,9267 g

2-gie ważenie: 18,9264 g

Obliczenie wyniku

masa tygla z osadem $m_2 = 18,9264 \text{ g}$

masa tygla $m_1 = 18,5914 \text{ g}$

masa osadu $m_{\text{osadu}} = 0,3350 \text{ g}$

masa osadu $\times$ mnożnik analityczny $= 0,3350 \cdot 0,4115 = 0,1378 \text{ g SO}_4^{2-}$.

Przykład 2

Data: 28.11.2001

Sporządzanie 0,1 mol/l roztworu HCl z fiksanal

Roztwór kwasu solnego sporządzono z fiksanal⁹ zawierającego 3,645 g HCl. Zawartość ampułki przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 l, dopełniono do kreski miarowej i dokładnie wymieszano.

⁸ Podać wszystkie kolejne ważenia tygla oraz tygla z osadem.

⁹ ...zwanego także (nie zawsze adekwatnie) 'odważkami analitycznymi', por. p. 4.11.2.

Przykład 3

Data: 28.11.2001

1. Sporządzanie 1 litra $C = 0,1$ mol/l roztworu HCl ($M = \text{HCl } 36,45$ g/mol) przez rozcieńczenie wodą V ml $p \approx 36\%$ roztworu HCl ($d=1,18$ g/ml). Wartość V obliczono ze wzoru

$$V = \frac{100 \cdot C \cdot M}{p \cdot d} \approx \frac{100 \cdot 0,1 \cdot 36,45}{36 \cdot 1,18} \approx 8,6 \text{ ml}$$

$V = 8,6$ ml stężonego roztworu HCl odmierzone pipetą z podziałką i wprowadzono do kolby miarowej o pojemności 1 l wypełnionej w ok. 1/3 wodą. Po wymieszaniu zawartości kolby, dopełniono ją do kreski wodą destylowaną. Po dokładnym wymieszaniu, roztwór przeniesiono do czystej i suchej butelki.

Stężenie C [mol/l] roztworu HCl ustalono przez zmiareczkowanie odważki m gramów boraksu (tetraboran sodu, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M=381,37$ g/mol), względem czerwieni metylowej jako wskaźnika. –

2. Określanie przybliżonej masy m [g] odważki boraksu ¹⁰

Z równania $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl}$ wynika proporcja

$$\begin{array}{ccc} 1 & - & 2 \\ 10^3 \text{ m/M} & - & C \cdot V \end{array}$$

skąd $m = C \cdot V \cdot M / 2000$; dla $C = 0,1$ mol/l i $V = 25$ ml HCl:

$$m = 0,1 \cdot 25 \cdot 381,37 / 2000 = 0,48 \text{ g}$$

3. Oznaczenie stężenia C [mol/l] kwasu solnego. Przygotowane odważki ¹¹ przeniesiono ilościowo do kolbek stożkowych, rozpuszczono w wodzie i miareczkowano roztworem HCl wobec czerwieni metylowej jako wskaźnika. Wyniki oznaczeń podano w tabeli, gdzie: m_1 – masa naczynia, m_2 – masa naczynia z boraksem, $m = m_2 - m_1$ – masa boraksu, V_r – objętość [ml] HCl zużyta na zmiareczkowanie m gramów boraksu, $C = 2000 \cdot m / (381,37 \cdot V_r) = 5,244 \cdot m / V_r$ [mol/l].

Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli.

¹⁰ Należy przygotować taką odważkę m [g] boraksu, by na jej zmiareczkowanie zużyć objętość V 20-25 ml ok. 0,1 mol/l HCl, dozowanego z biurety o pojemności 50 ml.

¹¹ Każdy student wykonuje minimum 3 oznaczenia, ale opracowuje wszystkie wyniki uzyskane w zespole (minimum pięć wyników).

Nr	1	2	3	4	5	6
m ₂ [g]	17,5812	21,0219	15,8657	20,0862	19,2823	22,0294
m ₂ [g]	17,1421	20,5597	15,3877	19,6845	18,8320	21,5517
m [g]	0,4391	0,4622	0,4780	0,4017	0,4503	0,4777
V _r [ml]	23,40	24,55	25,05	21,30	24,00	25,50
C [mol/l]	0,09840	0,09873	0,10007	0,09890	0,09839	0,09824

4. Weryfikacja wyników. Otrzymane stężenia zweryfikowano testem Dixona (patrz tablica 11.1), po uporządkowaniu wyników w szereg niemalejący: 0,09824, 0,09839, 0,09840, 0,09873, 0,09890, 0,10007. Aby zweryfikować hipotezę, że wartość 0,10007 odbiega od pozostałych, obliczono wartość Q, określoną wzorem

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,86 \cdot 10^{-3}} = 0,64$$

i porównano ją z wartością krytyczną $Q_k = 0,56$ odczytaną z tablic Dixona dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i $n = 6$ pomiarów. Ponieważ Q obliczone z danych doświadczalnych jest większe od wartości tablicowej Q_k , wynik 0,10007 g odrzucono.

Stężenie HCl (średnia z 5 pomiarów) $C = 0,09853 \text{ mol/l}$;

$$\begin{aligned} \text{Wariancja } s^2 &= \frac{1}{5-1} \cdot \{ (0,09840 - 0,09853)^2 + (0,09873 - 0,09853)^2 + \\ & (0,09890 - 0,09853)^2 + (0,09839 - 0,09853)^2 + (0,09824 - 0,09853)^2 \} \\ &= 7,44 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe $s = 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$;

Wartość $s \cdot t(\alpha, n-1)/\sqrt{n} = s \cdot t(0,95, 4)/\sqrt{5} = 2,73 \cdot 10^{-4} \cdot 2,776/2,236 = 3,39 \cdot 10^{-4}$ (patrz p. 11.3.2);

Przedział ufności wartości średniej: $0,0985 \pm 0,0003$.

1.10. Uwagi o pracy w laboratorium analitycznym

Praca chemika-analityka wymaga szczególnej staranności i dokładności. Specyfika pracy w laboratorium analizy ilościowej wymaga przestrzegania określonych reguł wykonywania badań. Zasadnicze znaczenie ma czystość stosowanych odczynników, czystość naczyń szklanych oraz czystość wody destylowanej.

W praktyce analitycznej stosuje się z reguły odczynniki 'czyste do analizy' oznaczane, wg Polskich Norm (PN), w skrócie jako cz.d.a. Odczynniki zagraniczne mają oznaczenie pa (*pro analysi*). W przypadku odczynników cz.d.a., producent podaje maksymalne zawartości zanieczyszczeń, które może zawierać dany odczynnik. Niekiedy w analizie wystarczają odczynniki określone jako czyste (skrót cz). Jeżeli odczynnik, którym dysponujemy, nie jest wystarczająco czysty dla celów danej metody i może zniekształcić wynik analizy, należy go oczyścić (np. przez rekrytalizację, destylację), zazwyczaj według wskazówek podanych w przepisie analitycznym. W niektórych przypadkach wykonuje się ślepą próbę i jej wynik odejmuje od wyniku analizy.

Roztwory reagentów mogą ulec zanieczyszczeniu lub zmieniać skład już po ich sporządzeniu. Zasadniczo należy unikać długotrwałego przechowywania roztworów z następujących powodów:

Roztwory mogą reagować z materiałem naczyń. Podczas przechowywania roztworów w naczyniach szklanych należy liczyć się z tym, że roztwory, w szczególności alkaliczne, reagują ze składnikami szkła, w efekcie czego przechodzą do roztworu: sól, wapń, koloidalna krzemionka i krzemiany; te ostatnie mogą wytrącić się w postaci osadu. Jony obecne w roztworze, szczególnie jony metali ciężkich, ulegają adsorpcji na szkło, zwłaszcza w roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych, wskutek czego zmniejsza się ich stężenie w roztworze. Dlatego też, w analizie śladowej, do przechowywania roztworów stosuje się naczynia polietylenowe. W naczyniach z tworzyw sztucznych, a więc wykonanych z materiałów nie posiadających w swym składzie wyodrębnionych grup jonowych, adsorpcja jonów na ściankach naczyń jest znacznie mniejsza. Natomiast ślady substancji organicznych są ekstrahowane z polietylenu.

Przy braku odpowiedniego zabezpieczenia skład roztworu może zmieniać się na skutek absorpcji CO_2 , O_2 , NH_3 i in. substancji gazowych; np. roztwór wodorotlenku sodowego czy amoniaku zanieczyszcza się węglanem, formy Fe(II) w roztworze utlenia się do Fe(III).

Roztwory mogą ulegać samorzutnemu rozkładowi wskutek katalitycznego działania pewnych substancji lub mikroorganizmów, bądź w wyniku reakcji fotoche-

micznej; w szczególności, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rozkłada się pod wpływem bakterii siarkowych.

Roztwory i odczynniki należy zabezpieczyć także przed zanieczyszczeniami mechanicznymi, np. kurzem. Butelki z roztworami należy natychmiast po użyciu zamknąć korkiem. Nie wolno wlewać z powrotem do butelki z odczynnikiem uprzednio pobranego zeń roztworu, a to z uwagi na możliwość zanieczyszczenia całego zapasu.

Szczególne uwagę należy zwrócić na czystość wody używanej do celów analitycznych. Polska Norma wprowadza następujące określenia dla wody używanej do celów analitycznych:

- ♦ Woda do ogólnego stosowania laboratoryjnego, używana do przygotowania odczynników, wobec których nie ma specjalnych wymagań oraz do wykonywania większości oznaczeń; wodę tę otrzymuje się w wyniku destylacji lub odwróconej osmozy i dejonizacji.
- ♦ Wodę o specjalnej czystości używa się do niektórych oznaczeń. W tych przypadkach, sposób dalszego oczyszczania podany jest w konkretnym przepisie oznaczania danego składnika. W analizie śladów stosuje się z reguły wodę podwójnie destylowaną z aparatury kwarcowej.
- ♦ Destylację wody przeprowadza się przeważnie w aparatach destylacyjnych – miedzianych lub cynowanych, czasem szklanych¹². Fakt, że woda była destylowana nie jest jeszcze gwarancją jej czystości. Woda destylowana może zawierać rozpuszczone substancje stałe z wody wodociągowej, które mogą być porywane z parą wodną lub przedostać się z przerzutu wody do destylatu przy nieprawidłowej pracy destylarki. Obecność większych ilości soli można stwierdzić wykonując reakcje jakościowe na:
 - a) chlorki, z AgNO_3 po zakwaszeniu kwasem azotowym,
 - b) siarczany, z BaCl_2 ,
 - c) wapń i magnez, z erio T (rozdz.8).

Jeżeli powyższe testy dają negatywne wyniki i woda nie zawiera cząstek stałych, można uważać ją za wystarczająco czystą do stosowania w laboratorium.

¹² Otrzymywanie wody destylowanej metodą destylacji termicznej jest praktykowane jedynie w Europie Wschodniej. W Europie Zach. od kilkunastu lat stosuje się metodę odwróconej osmozy (na membranach, w której usuwa się ok. 98% rozpuszczonych soli); pozostałe 2% usuwa się na wymiennicach jonitowych (wymienne wkłady jonitowe).

Rozpuszczone gazy, zwykle CO_2 , w ilościach nawet większych niż w wodzie wodociągowej. Można je usunąć przez przedmuchiwanie wody powietrzem pozbawionym CO_2 . Taka woda nadaje się do rozcieńczania nasyconych roztworów ługu w celu przygotowania roztworów wodorotlenków alkalicznych (o stężeniach 0,1 mol/l i wyższych) praktycznie nie zawierających węglanów.

Wodę nie zawierającą CO_2 i innych gazów można uzyskać przez wygotowanie. Po ostudzeniu należy ją przechowywać w naczyniu zaopatrzonym w korek z rurką napełnioną wapnem sodowanym.

Woda destylowana zawiera zawsze ślady amoniaku. Mogą być obecne także ślady chloru, jeżeli znajdował się on w wodzie wodociągowej oraz ślady substancji jonów metali zawartych w materiale destylarki. W szczególności, obecność miedzi jest bardzo niepożądana ze względu na jej katalityczne właściwości (np. szybki rozkład roztworów tiosiarczanu w obecności śladów miedzi).

Woda destylowana zawiera często zawiesinę cząstek organicznych (pył) które redukują niektóre odczynniki, np. KMnO_4 , AgNO_3 . Dla usunięcia substancji organicznych destyluje się wodę z roztworu zawierającego KMnO_4 .

Jednym z parametrów określających czystość wody jest przewodnictwo właściwe. Świeża woda destylowana ma przewodnictwo właściwe $\sigma = 0,5 \div 2,0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. W wodzie o małym przewodnictwie właściwym mogą jednak znajdować się związki niejonowe, zwłaszcza substancje organiczne.

Jeżeli wykonuje się analizę wg Polskiej Normy, należy oznaczyć wymagane wskaźniki czystości wody. Ich dopuszczalne wartości dla wody ogólnego stosowania laboratoryjnego można znaleźć w odnośnej normie.

1.11. Uwagi organizacyjne

Na efektywność pracy w laboratorium analitycznym wpływa wiele czynników. Powodzenie jej w znacznym stopniu zależy od wstępnego przygotowania teoretycznego, umiejętności zaplanowania i zorganizowania pracy. Trudności w zaliczeniu laboratorium chemii analitycznej powstają głównie wskutek nieprzestrzegania terminów kolokwium. Po zdaniu kolokwium, przed rozpoczęciem pracy należy zapoznać się z przepisem analitycznym, wpisać go do zeszytu laboratoryjnego, przygotować potrzebne odczynniki i szkło laboratoryjne oraz zaplanować pracę. Poszczególne czynności należy zaplanować tak, by wykorzystać wszelkie przerwy w pracy (wynikłe np. z czasu potrzebnego na prażenie lub studzenie tygli) na inne potrzebne czynności, np. przygotowanie szkła i odczynników do następnego zadania. Naczynka wagowe po użyciu trzeba umyć, wysuszyć

w suszarce i przechowywać w eksykatorze. Wykonywanie długotrwałych oznaczeń należy zaplanować w sposób umożliwiający ich ewentualną kontynuację w następnym tygodniu, bez konieczności powtarzania analizy od początku.

1.12. Określanie stężeń

Środowisko, w którym rozpuszcza się daną substancję (X), nazywa się *rozpuszczalnikiem* (Y). Układ otrzymany po rozpuszczeniu X w Y nazywa się *roztworem*.

Wprowadźmy następujące oznaczenia ¹³:

m_X – masa substancji rozpuszczonej X [g];

m_Y – masa rozpuszczalnika Y [g];

n_X – liczba moli X;

n_Y – liczba moli Y;

M_X – masa molowa X [g/mol];

M_Y – masa molowa Y [g/mol];

V_X – objętość X [l, dm³];

V_Y – objętość Y [l, dm³].

Zawartość X w roztworze można wyrazić liczbą niemianowaną lub mianowaną. W szczególności, liczbę niemianowaną otrzymuje się z podzielenia dwóch liczb wyrażonych w tych samych jednostkach.

Względna ilość X i Y lub X i roztworu określa stężenie X w mieszaninie. Ilości odpowiednich składników wyraża się w gramach, molach, litrach bądź ich wielokrotnościach lub wielokrotnościach, np. miligramy (mg), kilogramy (kg), milimole (mmol), kilomole (kmol), itd.

1.12.1. Stężenie molowe

Stosunek (iloraz) liczby n_X moli składnika X zawartego w objętości V [l] roztworu i objętości (V) określa stężenie molowe (molowość) C_X składnika X w tym roztworze

¹³ Ze względu na brak wyraźnej różnicy między krojem czcionek dla „l” i „1”, w literaturze anglosaskiej stosuje się zapis np. 0,5 L zamiast 0,5 l; 500 mL zamiast 500 ml. Ponadto, mimo obowiązujących ustaleń, stosuje się tam często skrócony zapis stężeń molowych, np. 0,1 M zamiast 0,1 mol/l (lub zamiennie: 0,1 mol/L). Przy tym stosuje się częściej kropkę zamiast przecinka w zapisie liczb z rozwinięciem dziesiętnym (np. 0.1 zamiast 0,1).

$$C_X = \frac{n_X}{V} = \frac{m_X}{M_X V} \quad (1.10)$$

Z powyższego wynika, że liczba n_X moli X zawarta w 1 litrze roztworu określa jego stężenie molowe, $n_X/1 = n_X = C_X$. Tak więc stężenie X równa się C_X mol/l jeśli $n_X = C_X$ moli X zawiera się w $V=1$ litrze roztworu, $C_X = (C_X \text{ mol})/(1 \text{ l}) = C_X$ mol/l.

Gdy n_X jest liczbą moli, to $1000 \cdot n_X$ jest liczbą mmoli. Gdy V jest ilością litrów, to $1000 \cdot V$ jest ilością mililitrów; 1 mmol = 0,001 mola. Ze wzoru (1.10) wynika więc, że w V ml C_X mol/l roztworu X znajduje się $n_X = C_X \cdot V$ mmoli X.

1.12.2. ppm i ppb

Małe stężenia rozpuszczonej substancji wyraża się często w ppm (akronim ang. *parts per million*) lub ppb (*parts per billion*). Stężenie X wynosi 1 ppm, jeśli 1 jednostka masy X jest zawarta w 10^6 jednostkach masy roztworu. Stężenie X wynosi 1 ppb, jeśli 1 jednostka masy X jest zawarta w 10^9 jednostkach masy roztworu¹⁴.

1.12.3. Rozcieńczanie roztworów

W praktyce laboratoryjnej jest często pożądane przygotowanie mniej stężonego (tj. bardziej rozcieńczonego) roztworu z roztworu o większym stężeniu. Przy rozcieńczaniu roztworu substancji X czystym rozpuszczalnikiem (rys.1.9a) lub roztworem nie zawierającym składnika X (rys.1.9b), całkowita liczba moli składnika X pozostaje niezmienną.

1.12.4. Poprawki na nieaddytywność objętości

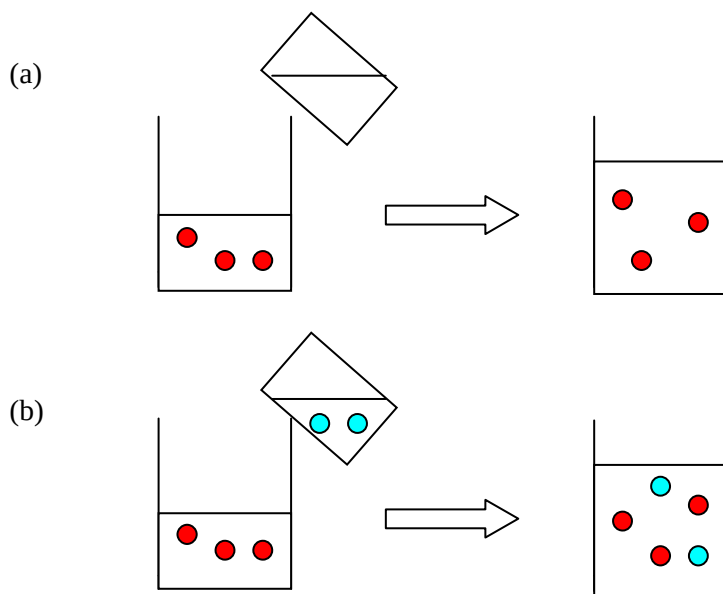
Addytywność objętości nie jest ogólną właściwością materii. Jest to szczególnie widoczne przy mieszaniu ze sobą dwu substancji o różnym stanie skupienia, np. cieczy i ciała stałego lub cieczy i gazu. Również addytywność objętości różnych roztworów można traktować tylko z pewnym przybliżeniem.

Założmy, że dwa roztwory, S_1 i S_2 , o objętościach $V(S_1)$ i $V(S_2)$, zmieszano ze sobą, w wyniku czego otrzymano roztwór o objętości $V(S_1+S_2)$. Wówczas wartość

$$\Delta V = V(S_1 + S_2) - [V(S_1) + V(S_2)]$$

¹⁴ Ang. *billion* = miliard.

jest miarą nieaddytywności objętości; $\Delta V > 0$ i $\Delta V < 0$ określają, odpowiednio, ekspansję i kontrakcję powstałego roztworu. W podanych niżej przykładach przyjęto, że $V(S_1) = V(S_2) = 500 \text{ ml}$ ($t = 20^\circ \text{C}$).



Rys.1.9. Rozcieńczenie roztworu substancji X (a) czystym rozpuszczalnikiem; (b) roztworem innej substancji

Przykład 1. $S_1 - C \text{ mol/l NaOH}$, $S_2 - C \text{ mol/l HCl}$ (roztwory wodne):

C	1	2	3	4	5	10
ΔV	9,8	18,0	25,1	31,8	37,6	57,3

Przykład 2. $S - 1 \text{ mol/l A}$, $S - 1 \text{ mol/l B}$ (roztwory wodne):

A	H_2SO_4	NaCl	NaCl	NaCl	H_2SO_4	H_2SO_4
B	HNO_3	HCl	NaOH	KCl	Na_2SO_4	CuSO_4
ΔV	0,0	0,0	0,1	0,0	3,3	1,2

Wartości ΔV przytoczone w powyższych przykładach sygnalizują zagadnienie nieaddytywności objętości przy mieszaniu roztworów; ΔV może osiągać znacznie większe wartości w przypadku roztworów stężonych. Zmiany objętości wynikające ze zmieszania różnych składników wpływają na gęstość otrzymanych mieszanin. W obliczeniach prowadzonych w dalszej części tekstu niniejszego podręcznika, niewielkie poprawki, dotyczące roztworów rozcieńczonych (rzędu 0,1–0,01 mol/l), nie będą uwzględniane.

Rozdział 2

Równowagi w układach dwufazowych

2.1. Wprowadzenie

Klasyczna analiza ilościowa opiera się na pomiarze masy (m) i objętości (V), a więc wielkości mierzalnych dokładnie i precyzyjnie. Pomiar masy jest podstawą analizy wagowej (grawimetrycznej), natomiast objętość jest wielkością mierzoną w analizie miareczkowej, zwanej także analizą objętościową lub wolumetryczną¹.

Analiza grawimetryczna. Wielkością mierzoną jest tu masa substancji stałej, otrzymanej w wyniku kolejno po sobie następujących operacji analitycznych: (a) strącania osadu, jego (b) przemycia, (c1) wysuszenia lub (c2) wyprażenia, (d) ochłodzenia do temperatury pokojowej i (e) zważenia osadu analitycznego. Pomiar masy w analizie grawimetrycznej dokonuje się za pomocą *wagi analitycznej*.

Analiza miareczkowa. Wielkością mierzoną jest tu objętość roztworu reagenta o znanym stężeniu, zużytego w reakcji z oznaczanym składnikiem (analitem) do momentu pojawienia się określonej barwy wskaźnika.

Obliczenia w analizie wagowej i miareczkowej opierają się na założeniu, że w układzie badanym zachodzą procesy równowagowe, scharakteryzowane odpowiednimi stałymi równowagi. Każdy element składowy tego procesu, np. dodawania roztworu reagenta (titranta) do roztworu analitu (titranda), wiąże się ze zmianą (przesunięciem) stanu równowagi w utworzonym w ten sposób układzie titrand + titrant. Tę zmianę stanu równowagi opisuje się, w sposób jakościowy, za pomocą *reguły przekory* Le Chateliera-Brauna, obowiązującej zarówno w układach jedno-, jak i wielofazowych.

2.2. Reguła przekory Le Chateliera-Brauna

Stan równowagi w danym układzie określają wartości stałych równowagi. Wartość dowolnej stałej równowagi jest, w pierwszym przybliżeniu², niezależna od stężeń składników określających tę stałą. W roztworach wodnych, podstawową stałą równowagi jest iloczyn jonowy wody, K_w ,

¹ Ang. *volume* – objętość.

² Zakładamy tu, że odpowiedni proces, np. dodawanie kwasu lub zasady, przeprowadza się w warunkach izotermicznych ($T = \text{const}$). Wpływ zmian mocy jonowej (I) oraz przenikalności dielektrycznej ($\epsilon = \epsilon(I, T)$) na stałą równowagi K traktujemy (założenie upraszczające) jako nieistotny, czyli przyjmujemy, że $K = K(T, I, \epsilon) = \text{const}$; w szczególności $K = K_w$.

$$K_w = [H^{+1}][OH^{-1}] \quad (2.1)$$

której wartość nie zależy od stężeń jonów H^{+1} i OH^{-1} .

Przykład 1. K_w jest jedyną stałą równowagi w układzie utworzonym ze zmieszania roztworów NaOH i HCl. Z reguły Le Chateliera-Brauna odniesionej do tego układu wynika, że wzrost stężenia jonów OH^{-1} wynikły z dodawania roztworu NaOH jest hamowany przez układ poprzez wiązanie jonów OH^{-1} w reakcji

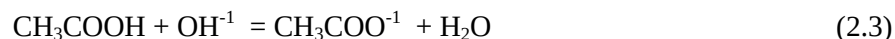


w stopniu zapewniającym stałą wartość K_w . Gdyby jony OH^{-1} nie były wiązane przez H^{+1} (lub byłyby wiązane w niewystarczającym stopniu), to wartość iloczynu $x = [H^{+1}][OH^{-1}]$ byłaby większa od K_w . Innymi słowy, wprowadzenie jonów OH^{-1} do roztworu nie może, w danej temperaturze, prowadzić do zmiany wartości K_w i wartość x musi być równa K_w ($x = K_w$), niezależnie od względnej zawartości jonów H^{+1} i OH^{-1} , określanej przez pH roztworu.

Przykład 2. Układem nieco bardziej złożonym jest roztwór wodny kwasu octowego. Funkcjonują tu dwie stałe równowagi: K_w (wzór 2.1) i stała dysocjacji k_1 kwasu octowego

$$k_1 = \frac{[H^{+1}][CH_3COO^{-1}]}{[CH_3COOH]}$$

Po dodaniu NaOH zachodzą reakcje: (2.2) oraz



w stopniu zapewniającym niezmienną wartość K_w i k_1 .

Przykład 3. Wprowadzenie HCl do układu dwufazowego, utworzonego z $Zn(OH)_2$ w równowadze z roztworem wodnym, prowadzi do wiązania jonów OH^{-1} w reakcji (2.2), a więc do obniżenia wartości $[OH^{-1}]$. Zmniejszaniu się wartości odpowiedniego iloczynu jonowego, $x = [Zn^{+2}][OH^{-1}]^2$, poniżej iloczynu rozpuszczalności (K_{so}) dla $Zn(OH)_2$ układ ten przeciwdziała rozpuszczeniem się pewnej części tego osadu, $Zn(OH)_2 = Zn^{+2} + 2 OH^{-1}$, co powoduje wzrost stężenia jonów Zn^{+2} i OH^{-1} , w stopniu zabezpieczającym zachowanie stałej wartości dla

$$K_{so} = [Zn^{+2}][OH^{-1}]^2$$

W roztworze znajdują się również kompleksy $Zn(OH)_i^{+2-i}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) o stałych trwałości K_i^{OH} określonych równaniami:

$$[\text{Zn}(\text{OH})_i^{+2-i}] = K_i^{\text{OH}} [\text{Zn}^{+2}] [\text{OH}^{-1}]^i \quad (i=1,2,3,4) \quad (2.4a)$$

$$= K_i^{\text{OH}} K_{\text{so}} [\text{OH}^{-1}]^{i-2} \quad (2.4b)$$

przy czym równość (2.4b) obowiązuje dla roztworu nasyconego względem **Zn(OH)₂** (równość 2.4a obowiązuje także w roztworze nienasyconym). Zmniejszenie stężenia jonów OH^{-1} wpływa tu na zmianę stężenia form $\text{Zn}(\text{OH})_i^{+2-i}$ w zróżnicowany sposób, zależny od wartości liczby i ; w szczególności, wartość $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = K_2^{\text{OH}} K_{\text{so}}$ nie ulega zmianie w roztworze nasyconym względem **Zn(OH)₂**.

2.3. Funkcje stężenia jonów wodorowych

Z bilansu stężeniowego i stałych równowagi dla odpowiednich form słabego kwasu można otrzymać zależności stężeń tych form od stężenia jonów wodorowych, $[\text{H}^{+1}]$.

- Dla C mol/l roztworu słabego kwasu jednoprotownego HL (np. kwas octowy, dimetyloglioksym) mamy:

$$C = [\text{HL}] + [\text{L}^{-1}]$$

$$[\text{H}^{+1}][\text{L}^{-1}] = k_1[\text{HL}]$$

Oznaczając

$$x_1 = 1 + [\text{H}^{+1}]/k_1 \quad (2.5)$$

otrzymujemy stąd:

$$[\text{L}^{-1}] = C/x_1 = Ck_1/([\text{H}^{+1}] + k_1) \quad \text{ i } \quad [\text{HL}] = C[\text{H}^{+1}]/([\text{H}^{+1}] + k_1) \quad (2.6)$$

- Dla C mol/l roztworu NH_3 mamy

$$C = [\text{NH}_4^{+1}] + [\text{NH}_3]$$

$$[\text{NH}_4^{+1}] = K_1^{\text{H}} [\text{H}^{+1}][\text{NH}_3] \quad (\log K_1^{\text{H}} = 9,35)$$

$$x_1 = K_1^{\text{H}} [\text{H}^{+1}] + 1 = 10^{9,35-\text{pH}} + 1 \quad (2.7)$$

$$[\text{NH}_3] = C/x_1, \quad [\text{NH}_4^{+1}] = CK_1^{\text{H}}[\text{H}^{+1}]/x_1 \quad (2.8)$$

2.4. Rozpuszczanie i strącanie osadów

W tym punkcie zajmiemy się układami dwufazowymi, złożonymi z fazy stałej (osadu) i pozostającego z nim w równowadze roztworu wodnego, nasyconego

względem tego osadu. Roztwór wodny i nadmiar nie rozpuszczonej fazy stałej tworzą układ dwufazowy (ciecz + ciało stałe).

Na tle substancji dobrze rozpuszczalnych w wodzie przedstawimy te substancje, których rozpuszczalność jest niewielka. Podane tu informacje będą przydatne przy ocenie warunków analizy grawimetrycznej (rozdz. 3).

2.4.1. Rozpuszczalność ciał stałych

W danej temperaturze, w określonej ilości (np. 100 g) wody lub roztworu wodnego może się rozpuścić ograniczona ilość substancji stałej. Maksymalna ilość substancji rozpuszczonej w 100 g wody określa rozpuszczalność tej substancji w wodzie. Otrzymany w ten sposób roztwór jest nasycony względem tej substancji. Stan nasycenia roztworu wodnego (w danej temperaturze) realizuje się np. po wprowadzeniu tej substancji w nadmiarze do określonej ilości wody i pozostawieniu powstałego układu do osiągnięcia stanu równowagi w tej temperaturze. Osiągnięcie stanu równowagi można przyspieszyć np. przez mieszanie i/lub ogrzanie mieszaniny a następnie jej oziębienie do danej temperatury.

Tablica 2.1

Rozpuszczalność wybranych substancji X, g X/100 g H₂O,
w różnych temperaturach t (°C)

Substancja	t, °C		
	20	50	100
AgNO ₃	222,5	383	770
KNO ₃	31,6	85,5	243,6
NaOH	108,7	146	337
NaCl	35,9	36,8	39,4
AgNO ₂	0,34	1,0	
Ag ₂ SO ₄	0,80	1,06	1,41
Ca(OH) ₂	0,16	0,127	0,072
CaSO ₄	0,206	0,18	0,066
I ₂	0,028	0,071	0,45

W szczególności, po dodaniu 1,000 g CaSO_4 do 100 g H_2O , pozostaje nie rozpuszczone $1,000 - 0,206 = 0,794$ g CaSO_4 (20 °C), natomiast roztwór utworzony z 0,206 g CaSO_4 i 100 g H_2O będzie nasycony względem tej soli. W roztworze tym CaSO_4 ulega częściowej dysocjacji, $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$, a nieznaczna część produktów tej dysocjacji ulega hydrolizie: $\text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^{+1} + \text{H}^{+1}$, $\text{SO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^{-1} + \text{OH}^{-1}$. Nie rozpuszczony CaSO_4 tworzy osad tej soli.

Rozpuszczalności danej substancji w czystej wodzie i w roztworze wodnym mogą różnić się między sobą, niekiedy bardzo znacznie.

- Tylko 0,11 g NaCl rozpuszcza się w 100 g stęż. HCl (30 °C), podczas gdy w 100 g H_2O rozpuszcza się 36,1 g NaCl (30 °C).
- Rozpuszczalność jodu (I_2), niewielka w wodzie, wzrasta znacznie w obecności KI (wskutek tworzenia się kompleksu I_3^{-1} w reakcji $\text{I}_2 + \text{I}^{-1} = \text{I}_3^{-1}$).

Rozpuszczalność substancji zależy od rodzaju rozpuszczalnika.

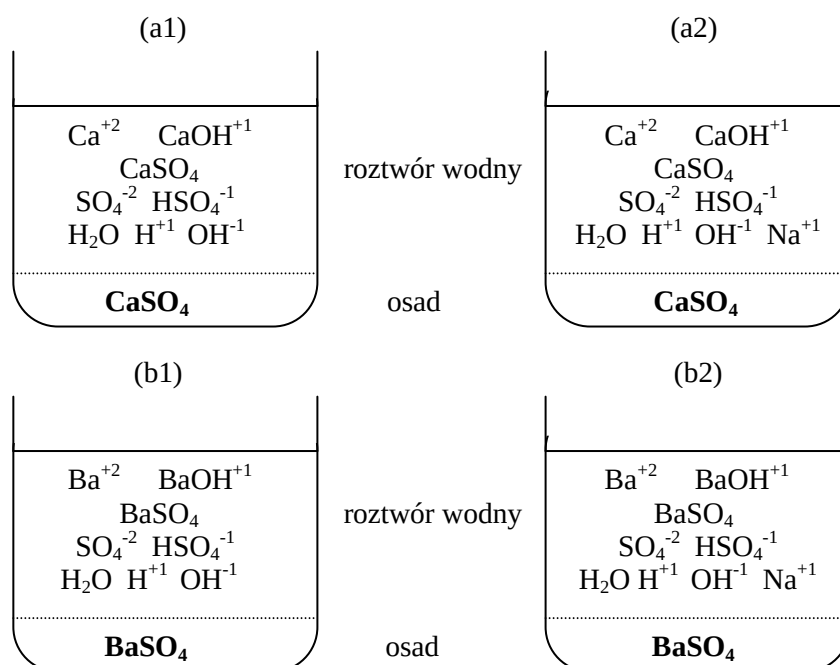
- AgCl, b. słabo rozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się dobrze w pirydynie (1,91 g AgCl/100 g pirydyny, 20 °C).
- W 100 g acetonu rozpuszcza się tylko $3,2 \cdot 10^{-5}$ g NaCl (18 °C), podczas gdy sól ta bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie.

Rozpuszczalność soli na ogół rośnie ze wzrostem temperatury roztworu; przy czym stopień tego wpływu jest zróżnicowany (tablica 2.1). Są też substancje, np. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaSO_4 , których rozpuszczalność maleje ze wzrostem temperatury (w przypadku CaSO_4 – dla temp. > 42 °C).

2.4.2. Rozpuszczalność molowa

Powyżej określano rozpuszczalność jako maksymalną ilość gramów substancji rozpuszczalnej w 100 g danego rozpuszczalnika, np. wody, w danej temperaturze. W dalszym ciągu będziemy posługiwać się bardziej użytecznym w dalszych rozważaniach pojęciem *rozpuszczalności molowej*³, oznaczonym symbolem *s*. Wartość *s* [mol/l] określa ilość moli danego składnika przypadającą na 1 litr roztworu nasyconego względem fazy stałej utworzonej z udziałem tego składnika. Na przykład, po dodaniu nadmiaru Na_2SO_4 do roztworu CaCl_2 wytrąca się osad CaSO_4 . W tym przypadku określa się łączne stężenie rozpuszczalnych form wapnia obecnych w roztworze nasyconym względem CaSO_4 .

³ Ang. *solubility*.



Rys.2.1. Zróżnicowany skład roztworów (1) po wprowadzeniu osadu MeSO_4 do czystej wody (a1, b1) lub (2) strąceniu MeSO_4 (a2, b2) po dodaniu roztworu Na_2SO_4 do roztworu MeCl_2 , $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}$

Ze względu na niewielką rozpuszczalność CaSO_4 (tablica 2.1) można przyjąć, że gęstość roztworu otrzymanego po wprowadzeniu CaSO_4 do czystej wody jest równa gęstości wody ($d \cong 1 \text{ g/ml}$) oraz to, że objętość roztworu nie ulega przy tym istotnej zmianie. Zatem w 100 ml roztworu znajduje się $0,206/136,14 = 1,51 \cdot 10^{-3}$ mola rozpuszczonego CaSO_4 (20 °C), czyli jego stężenie molowe wynosi $1,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Ta wartość stężenia określa rozpuszczalność molową (s) siarczany wapnia w podanych warunkach.

Powstaje pytanie: jakie formy tworzą występujące w roztworze składniki towarzyszące osadowi? Informacji na ten temat dostarczają dane fizykochemiczne. Wynika z nich m.in. to, że w roztworze nasyconym względem osadu CaSO_4 , otrzymanym po wprowadzeniu nadmiaru CaSO_4 do czystej wody, znajdują się – obok jonów Ca^{+2} i SO_4^{-2} – również nie zdysocjowane, ale rozpuszczalne cząsteczki CaSO_4 , oraz nieznaczne ilości jonów CaOH^{+1} i HSO_4^{-1} (rys.2.1, a1,a2). Analogiczne pod względem jakościowym, lecz różne w aspekcie ilościowym właściwości posiadają odpowiednie układy z osadem BaSO_4 (rys.2.1, b1,b2).

Stężenia molowe poszczególnych form X_i (np. Ba^{+2}) obecnych w roztworze zapisywać będziemy w nawiasach kwadratowych, $[X_i]$, natomiast molowe stężenia ogólne (całkowite) oznaczmy symbolem C z odpowiednim indeksem, np. C_{Ba} . Oznaczając symbolem c^0 stężenie osadu (tu: **BaSO₄**), można dla powyższego układu napisać:

$$C_{Ba} = c^0 + [Ba^{+2}] + [BaOH^{+1}] + [BaSO_4] \quad (2.9)$$

$$C_{SO_4} = c^0 + [SO_4^{-2}] + [HSO_4^{-1}] + [BaSO_4] \quad (2.10)$$

Tak więc c^0 odnosi się tu do osadu **BaSO₄**, a $[BaSO_4]$ - do rozpuszczalnego kompleksu o tym samym wzorze. Osad **BaSO₄** jest jedynym źródłem form barowych i siarczanowych w układzie b1 (rys. 2.3), zatem $C_{Ba} = C_{SO_4}$. Oznaczając przez s rozpuszczalność molową **BaSO₄** mamy:

$$s = [Ba^{+2}] + [BaOH^{+1}] + [BaSO_4] \quad (2.11)$$

Z porównania stron (2.9) i (2.10) otrzymamy

$$s = [SO_4^{-2}] + [HSO_4^{-1}] + [BaSO_4] \quad (2.12)$$

oraz

$$[Ba^{+2}] + [BaOH^{+1}] = [SO_4^{-2}] + [HSO_4^{-1}] \quad (2.13)$$

Z danych fizykochemicznych (stałe trwałości kompleksów $BaOH^{+1}$ i $BaSO_4$ oraz stała dysocjacji HSO_4^{-1}) wynikają m.in. zależności:

$$[BaOH^{+1}] = 10^{0.7} [Ba^{+2}] [OH^{-1}] \quad (2.14)$$

$$[HSO_4^{-1}] = 10^{1.8} [H^{+1}] [SO_4^{-2}] \quad (2.15)$$

$$[BaSO_4] = 10^{2.36} [Ba^{+2}] [SO_4^{-2}] \quad (2.16)$$

Ponieważ pH rozważanego roztworu jest bliskie 7, z (2.14) i (2.15) wynika, że:

$$[BaOH^{+1}] / [Ba^{+2}] = 10^{-13,3+pH} \ll 1$$

$$[HSO_4^{-1}] / [SO_4^{-2}] = 10^{1,8-pH} \ll 1$$

co oznacza, że w tym roztworze stężenie $BaOH^{+1}$ jest znacznie mniejsze od stężenia Ba^{+2} , a stężenie HSO_4^{-1} jest znacznie mniejsze od stężenia jonów SO_4^{-2} . Sprowadza to zależność (2.13) do postaci

$$[Ba^{+2}] = [SO_4^{-2}] \quad (2.17)$$

tn. stężenia jonów Ba^{+2} i SO_4^{-2} są sobie równe.

Przypomnijmy: bilanse (2.9) i (2.10) oraz wynikające stąd zależności określono dla układu otrzymanego (a) po wprowadzeniu nadmiaru osadu **BaSO₄** do czystej

wody. Układ z osadem **BaSO₄** można jednak otrzymać na wiele innych sposobów, np. (b) po wprowadzeniu nadmiaru osadu **BaSO₄** do roztworu H₂SO₄, (c) po wprowadzeniu nadmiaru osadu **BaSO₄** do roztworu Ba(OH)₂. Układ z osadem **BaSO₄** tworzy się także po zmieszaniu odpowiednich roztworów: V₀ ml C₀ mol/l A z V ml C mol/l B tworzących parę (A, B), np. (d) BaCl₂ i Na₂SO₄, (e) BaCl₂ i H₂SO₄, (f) Ba(OH)₂ i Na₂SO₄, (g) Ba(OH)₂ i Na₂SO₄ czy (h) Ba(OH)₂ i H₂SO₄. W każdej z ww. par (A, B) można z kolei rozróżnić 2 przypadki, np. (e1) dodawania B = H₂SO₄ do A = BaCl₂ lub (e2) dodawania B = BaCl₂ do A = H₂SO₄. Skład mieszaniny otrzymanej w układzie (d) jest przedstawiony na rys. 2.1 (b2); są tu jony Na⁺¹ i Cl⁻¹, nieobecne w układzie na rys. 2.1 (b1). Skład jakościowy mieszaniny otrzymanej w układach (g) i (h) jest identyczny jak w układzie na rys. 2.1 (b1), ale (na ogół) odmienny pod względem ilościowym – w aspekcie stężeń poszczególnych składników, m.in. stężeń jonów H⁺¹ i OH⁻¹ określających pH roztworu. Skład mieszaniny zależy także od ilości milimoli zmieszanych składników. I tak, jeśli CV > C₀V₀, to B jest w nadmiarze względem A (w układach rozważanych wyżej składników, tworzących osad **BaSO₄** o stechiometrii 1:1). Przypadek CV = C₀V₀ odpowiada dodatkowi B do A w ilości stechiometrycznej. Gdy CV > C₀V₀, to różnica CV – C₀V₀ wyraża nadmiar B określony względem składu stechiometrycznego, a wartość

$$C' = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

określa nadmiarowe stężenie składnika B; np. w układzie (e1) mamy do czynienia z nadmiarem B = H₂SO₄ w stosunku do A = BaCl₂ – co oznacza, że

$$C' = C_{SO_4} - C_{Ba} \quad (2.18)$$

gdzie C_{SO₄} = CV/(V₀ + V), C_{Ba} = C₀V₀/(V₀ + V).

W praktyce analizy grawimetrycznej, analit A strąca się zawsze nadmiarem odpowiedniego składnika (reagenta) strącającego B. Interesuje nas tu stężenie form analitu pozostałych w roztworze, a więc nie strąconych w postaci osadu, który (po odpowiedniej obróbce, p. 2.7, p. 3.2) stanowić będzie podstawę ilościowego oznaczenia A. Jeśli analitem jest Ba⁺², to łączne stężenie baru w roztworze określa wyrażenie na rozpuszczalność molową

$$s = s_{Ba} = [Ba^{+2}] + [BaOH^{+1}] + [BaSO_4] \quad (2.11a)$$

formalnie identyczne ze wzorem (2.11). Jednak wartość s będzie tu inna niż określona poprzednio, bo inne są warunki utworzenia odpowiednich układów. Wielkość s = s_{Ba} daną wzorem (2.11a) będziemy w dalszym ciągu określać jako roz-

puszczalność (względem) baru. Rozpuszczalność s_{Ba} , wyrażona sumą stężeń molowych wszystkich rozpuszczalnych form baru, jest określona dla roztworu nasyconego, tj. będącego w równowadze z osadem **BaSO₄** strąconym (w tym przypadku) nadmiarem siarczanu sodowego.

W przypadku **BaSO₄** strąconego nadmiarem roztworu BaCl₂ dodanego do roztworu Na₂SO₄, oceniać będziemy rozpuszczalność względem siarczanu, tj. poprzez sumę stężeń wszystkich rozpuszczalnych form zawierających jony siarczanowe. W tym przypadku

$$s = s_{\text{SO}_4} = [\text{HSO}_4^{-1}] + [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{BaSO}_4]$$

Należy dodać, że stężenia we wzorach (2.11) i (2.12) odnoszą się do objętości układu roztwór + osad. Jeśli jednak objętość osadu jest znacznie mniejsza od objętości roztworu, to stężenia $[X_i]$ składników X_i można odnieść do objętości roztworu w tym układzie dwufazowym.

Jak wskażemy dalej (rozdz. 3), określanie rozpuszczalności względem formy będącej w mniejszości (niedomiarze określonym względem składu stechiometrycznego) znajduje swe ogólne odniesienia w analizie grawimetrycznej, gdzie analit (tj. substancja oznaczana) jest strącany nadmiarem odpowiedniego reagenta. Należy przy tym zaznaczyć, że osad jest składnikiem niejonowym; np. ładunek elektryczny osadu **BaSO₄**, którego sieć krystaliczną tworzą jony Ba⁺² i SO₄⁻², jest równy zero.

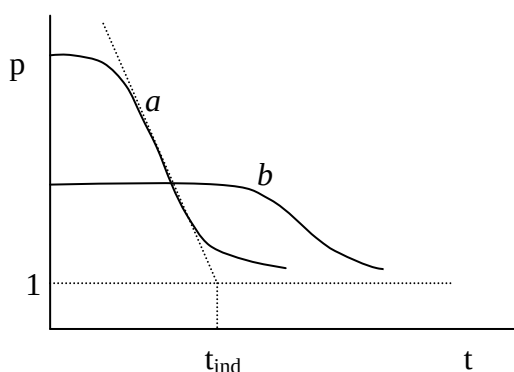
Przedmiotem rozważań w tym rozdziale są zasadniczo sole i wodorotlenki, których minimalna rozpuszczalność w wodzie i w roztworach wodnych jest niewielka. Do tej grupy związków można zaliczyć (wyszczególnione w tablicy 2.1): **AgNO₂**, **Ag₂SO₄**, **Ca(OH)₂** i **CaSO₄**, a przede wszystkim związki charakteryzujące się znacznie mniejszą rozpuszczalnością od wyżej wymienionych, np. siarczan baru (**BaSO₄**) i dimetyloglioksymian niklu (ozn. **NiL₂**). Często rozpuszczalność substancji, określanych umownie ⁴ jako trudno rozpuszczalne, zmienia się w zasadniczym stopniu pod wpływem określonych składników. Na przykład, **CaCO₃** rozpuszcza się po dodaniu nadmiaru HCl lub CH₃COOH. Tak więc pojęcie „trudno rozpuszczalny” odnosić się będzie, z reguły, do minimalnej (i niewielkiej) rozpuszczalności w określonych warunkach, np. **CaCO₃** w czystej wodzie, a nie do nierozpuszczalności w ogóle.

⁴ Warto zauważyć (*per analogiam*), że np. pojęcie „słabe kwasy” obejmuje zarówno kwasy niemal całkowicie zdysocjowane (np. HSCN, HBrO₃), jak i kwasy typu HCN, które po rozpuszczeniu w wodzie dysocjują na jony w nieznacznym stopniu. Można lapidarnie stwierdzić, że słabe są te kwasy, dla których można wyznaczyć ich stałe dysocjacji.

2.4.3. Stan przesycenia a czas indukcji w reakcjach strąceniowych

W przedstawionych wyżej zagadnieniach dotyczących stanu równowagi nie określano czasu, w którym ten stan zostaje osiągnięty. Zagadnienia szybkości osiągnięcia stanu równowagi dotyczą kinetyki reakcji, w tym przypadku - kinetyki strącania osadów.

Strącanie osadu często nie jest procesem zachodzącym natychmiast po zmieszaniu odpowiednich reagentów, ale po pewnym czasie, zwanym *czasem indukcji*, t_{ind} . Dotyczy to zazwyczaj osadów soli dość dobrze rozpuszczalnych; np. tak tworzy się osad CaSO_4 po zmieszaniu roztworów Na_2SO_4 i CaCl_2 .



Rys.2.2. Zależność stopnia przesycenia p od czasu t : (a) przy dużym p , (b) przy małym p ($p > 1$) i sposób oceny t_{ind} dla krzywej a

Osad strąca się z roztworu przesyconego, tj. takiego, w którym stężenie składników (np. Ca^{+2} i SO_4^{-2}) zdolnych do utworzenia danego osadu (tu: CaSO_4) jest, w chwili zmieszania reagentów, większe niż w stanie równowagi z tym osadem (tu: CaSO_4 w równowadze z roztworem nasyconym). Gdy zmieszano równomolowe ilości roztworów Na_2SO_4 i CaCl_2 , to stopień przesycenia określa wartość ułamka

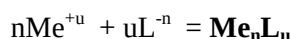
$$p = C_{\text{Ca}}/s$$

gdzie C_{Ca} jest całkowitym stężeniem wapnia; s odpowiada stężeniu wapnia w roztworze nasyconym względem CaSO_4 w danej temperaturze, $s = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{CaOH}^{+1}] + [\text{CaSO}_4]$, przy czym $p > 1$. Z rys.2.2 wynika, że t_{ind} wydłuża się, gdy wartość p zbliża się do 1 (przy $p > 1$).

2.4.4. Iloczyn rozpuszczalności

Podstawową stałą fizykochemiczną, związaną z układem zawierającym osad będący w równowadze z roztworem nasyconym względem tego osadu, jest iloczyn rozpuszczalności (K_{so}) tego osadu.

- Iloczyn rozpuszczalności osadu typu $\mathbf{Me}_n\mathbf{L}_u$, utworzonego z jonów $\mathbf{Me}^{+u}$ i $\mathbf{L}^{-n}$,



jest stałą równowagi reakcji



wyrażoną wzorem

$$K_{so} = [\mathbf{Me}^{+u}]^n [\mathbf{L}^{-n}]^u$$

Zauważmy, że wykładniki potęg w wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności danego osadu są równe współczynnikom stechiometrycznym odpowiednich jonów w reakcji tworzenia tego osadu. Przyjmuje się tu, że największy wspólny podzielnik NWP(n, u) = 1; np. NWP(3,2) = 1 dla $\mathbf{Pb}_3(\mathbf{PO}_4)_2$.

- Iloczyn rozpuszczalności osadu $\mathbf{BaSO}_4$ ($\mathbf{Me}^{+u} = \mathbf{Ba}^{+2}$, $\mathbf{L}^{-n} = \mathbf{SO}_4^{-2}$, ($u = n = 2$)) określony dla reakcji



wyraża zależność

$$[\mathbf{Ba}^{+2}][\mathbf{SO}_4^{-2}] = K_{so} \quad (2.19)$$

przy czym $K_{so} = 10^{-9,97}$ w temperaturze 20 °C; $pK_{so} = -\log K_{so} = 9,97$.

- Iloczyn rozpuszczalności osadu $\mathbf{Pb}_3(\mathbf{PO}_4)_2$ ($\mathbf{Me}^{+u} = \mathbf{Pb}^{+2}$ ($u=2$), $\mathbf{L}^{-n} = \mathbf{PO}_4^{-3}$ ($n=3$)) określony dla reakcji



wyraża wzór

$$K_{so} = [\mathbf{Pb}^{+2}]^3 [\mathbf{PO}_4^{-3}]^2 \quad (2.21)$$

Wartość K_{so} dla $\mathbf{Pb}_3(\mathbf{PO}_4)_2$ wynosi $10^{-43,53}$ w temperaturze 20 °C, czyli $pK_{so} = -\log K_{so} = 43,53$.

Znajomość iloczynu rozpuszczalności danego osadu i stałych równowagi odpowiednich kompleksów pozwala obliczyć rozpuszczalność tego osadu. I tak np. z rela-

cji (2.17) i (2.19) mamy $[\text{Ba}^{+2}] = (K_{so})^{1/2} = 1,035 \cdot 10^{-5}$, natomiast z (2.16) i (2.19) otrzymujemy

$$[\text{BaSO}_4] = 10^{2,36} [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{2,36} \cdot 10^{-9,97} = 10^{-7,61} = 2,45 \cdot 10^{-8}$$

Obliczona stąd (po zaniedbaniu $[\text{BaOH}^{+1}]$) wartość rozpuszczalności s (wzór 2.11a) dla **BaSO₄** wynosi

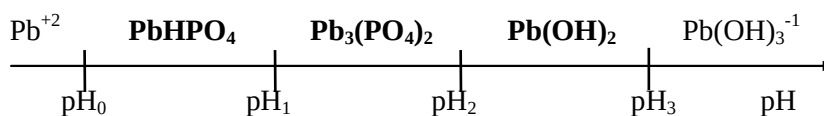
$$s = 1,035 \cdot 10^{-5} + 2,45 \cdot 10^{-8} = 1,037 \cdot 10^{-5} \text{ [mol/l]}$$

W uproszczonych obliczeniach zakłada się, że wartość K_{so} dla danej temperatury T jest stałą). Obliczenia będą dotyczyły przemian izotermicznych w temperaturze pokojowej, w której określono większość stałych równowagi. W rzeczywistości, K_{so} zależy (tak jak i inne stałe równowagi K) nie tylko od temperatury (T), ale i od innych zmiennych: mocy jonowej (I) oraz przenikalności dielektrycznej (ϵ) roztworu), $K = K(T, I, \epsilon)$; wartość ϵ roztworu jest ponadto funkcją I , $\epsilon = \epsilon(I)$. Efekty wpływu I i ϵ na K można pominąć dla roztworów o niezbyt dużej mocy jonowej (I). Moc jonowa roztworu zawierającego jony $X_i^{z_i}$ ($i = 1, \dots, p$) o ładunkach z_i i stężeniach molowych $[X_i^{z_i}]$ (p rodzajów jonów) wyraża się wzorem

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^p z_i^2 \cdot [X_i^{z_i}] \quad (2.22)$$

2.4.5. Warunki strącania osadów

Określony osad nie jest często równowagową fazą stałą w całym zakresie pH. Na przykład, osad **Pb₃(PO₄)₂** jest równowagową fazą stałą w zakresie $\text{pH} \in (\text{pH}_1, \text{pH}_2)$, rys.2.3. W zakresie niższych $\text{pH} < \text{pH}_1$, równowagową fazą stałą jest osad **PbHPO₄**. Dla $\text{pH} < \text{pH}_0$, układ jest jednofazowy (roztwór). W zakresie $\text{pH} > \text{pH}_3$, równowagową fazą stałą jest osad **Pb(OH)₂** a dla $\text{pH} > \text{pH}_3$ układ staje się jednofazowy wskutek przechodzenia osadu w rozpuszczalny kompleks Pb(OH)_3^{-1} .



Rys.2.3. Zakresy istnienia równowagowych faz stałych w układzie zawierającym jony Pb^{+2} i fosforany

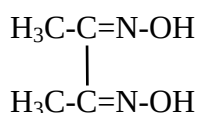
Powyższy przykład ukazuje ogólniejsze zjawisko, że osady soli o określonym składzie nie są równowagowymi fazami stałymi w całym zakresie pH. Podstawowym kryterium oceny pozwalającym stwierdzić, czy przy danym pH tworzy się

równowagowa faza stała jest ocena wartości iloczynu jonowego, który oznaczmy symbolem x . Postać iloczynu jonowego jest identyczna z wyrażeniem na iloczyn rozpuszczalności osadu, którego istnienie w danych warunkach mamy sprawdzić. Warunki te określa m.in. pH roztworu [1]. W szczególności, iloczyn jonowy dla osadu typu Me_nL_u ma postać $x = [\text{Me}^{+u}]^n[\text{L}^{-n}]^u$; dla wodorotlenku $\text{Me}(\text{OH})_u$ mamy $x = [\text{Me}^{+u}][\text{OH}^{-1}]^u$ a dla osadu PbHPO_4 mamy $x = [\text{Pb}^{+2}][\text{HPO}_4^{-2}]$.

2.4.6. Warunki rozpuszczania osadów

Rozpuszczanie się soli w danym środowisku (kwas, zasada) jest uzależnione od kwasowo-zasadowych, kompleksotwórczych lub/i redoksowych właściwości kationów czy anionów tworzących osad tej soli.

Na przykład, rozpuszczanie się dimetyloglikosymianu niklu (NiL_2) w kwasie solnym wynika stąd, że dimetylogliksym (HL) o wzorze



jest bardzo słabym kwasem, $k_1 = [\text{H}^{+1}][\text{L}^{-1}]/[\text{HL}] = 10^{-10,6}$ ($\text{p}k_1 = 10,6$) dla reakcji $\text{HL} = \text{H}^{+1} + \text{L}^{-1}$. Niech $[\text{HL}] + [\text{L}^{-1}] = \text{C}'$; wtedy $[\text{L}^{-1}] = \text{C}'/(10^{10,6-\text{pH}} + 1)$, skąd

$$[\text{L}^{-1}] = 10^{-9,6} \cdot \text{C}' \text{ dla } \text{pH} = 1 \quad (2.23)$$

Wartość wyrażenia $x = [\text{Ni}^{+2}][\text{L}^{-1}]^2$ otrzymana po podstawieniu $\text{C}' = \text{C}_L = 2,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l (C_L – całkowite stężenie dimetylogliksymu w układzie) i $[\text{Ni}^{+2}] = 10^{-2}$ mol/l wynosi $10^{-24,56}$, a więc jest mniejsza od iloczynu rozpuszczalności osadu NiL_2

$$K_{\text{so}} = [\text{Ni}^{+2}][\text{L}^{-1}]^2 = 10^{-23,66} \quad (\text{p}K_{\text{so}} = 23,66) \quad (2.24)$$

co oznacza, że osad ten nie strąca się w podanych warunkach ($\text{pH} = 1$), tzn. iloczyn rozpuszczalności NiL_2 nie jest wówczas przekroczony. Wynika skąd i to, że dodanie do układu z NiL_2 kwasu solnego w ilości dostatecznej do osiągnięcia $\text{pH} < 1$ prowadzi do całkowitego rozpuszczania tego osadu (w warunkach określonych podanymi wyżej stężeniami reagentów).

Dodanie HCl do układu zawierającego BaSO_4 nie prowadzi do rozpuszczenia tego osadu, gdyż wynika stąd obniżenie stężenia jonów SO_4^{-2} jest stosunkowo niewielkie. Oznaczając $[\text{HSO}_4^{-1}] + [\text{SO}_4^{-2}] = \text{C}'$ mamy

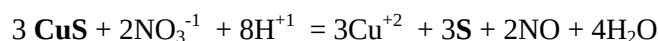
$$[\text{SO}_4^{-2}] = \text{C}'/(10^{1,8-\text{pH}} + 1) = (\text{C}_{\text{SO}_4} - \text{C}_{\text{Ba}})/(10^{1,8-\text{pH}} + 1) \quad (2.25)$$

(patrz wzór 2.18). Stała dysocjacji k_2 dla HSO_4^{-1} , określona wartością $\text{p}k_2 = 1,8$, jest na tyle duża, że obniżenie pH spowodowane dodatkiem HCl nie powoduje znaczącego wzrostu rozpuszczalności molowej (s) tego osadu.

Kwasy (np. H_2SO_4 , HCl) wprowadzają do układu, oprócz H^{+1} , także odpowiednie aniony (tu: SO_4^{-2} , Cl^{-1}); ich obecność może spowodować rozpuszczenie się danego osadu, połączone z utworzeniem się nowej fazy stałej. Na przykład, działanie jonów H^{+1} powoduje wydatne obniżenie stężeń anionów (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2}), w wyniku czego następuje rozpuszczenie się osadów **Pb₃(PO₄)₂** ($\text{p}K_{\text{so}} = 43,53$) i **PbHPO₄** ($\text{p}K_{\text{so}} = 9,85$) - po osiągnięciu $\text{pH} < \text{pH}_0$, rys. 2.3. Jony Pb^{+2} , powstałe w wyniku rozpuszczenia się odpowiednich fosforanów, tworzą bowiem z SO_4^{-2} i Cl^{-1} trudno rozpuszczalne osady (**PbSO₄**, **PbCl₂**). Po dodaniu nadmiaru HNO_3 do tych fosforanów nie powstaje nowa faza stała, gdyż $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ jest dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Wartość iloczynu rozpuszczalności nie jest czynnikiem decydującym o rozpuszczalności danego osadu w kwasach. I tak np. **PbSO₄** ($\text{p}K_{\text{so}} = 7,80$) i **PbCl₂** ($\text{p}K_{\text{so}} = 4,79$) są nierozpuszczalne w roztworze HNO_3 – pomimo, że ich iloczyny rozpuszczalności są większe od iloczynów rozpuszczalności ww. fosforanów.

Rozpuszczanie się niektórych osadów w kwasach może być wynikiem łącznego działania kilku czynników jednocześnie. Na przykład, rozpuszczanie się **CuS** w HNO_3 jest wynikiem utleniającego działania NO_3^{-1} na jony siarczkowe



które jest efektywne przy niskich pH; wzrost kwasowości roztworu jest tu dodatkowym, ale bardzo istotnym czynnikiem obniżającym stężenie jonów siarczkowych.

Powyższe czynniki, wystarczające do rozpuszczenia osadu **CuS**, są niewystarczające dla **HgS**, którego rozpuszczenie jest możliwe dopiero w obecności mieszaniny stężonych roztworów HNO_3 i HCl (tzw. wody królewskiej), po ogrzaniu tej mieszaniny. Dodatek HCl powoduje obniżenie stężenia jonów Hg^{+2} przez ich wiązanie w kompleksy HgCl_4^{-2} , co sprzyja wydatnie wzrostowi rozpuszczalności.

Rozpuszczanie w mocnych zasadach, jak również rozpuszczanie pod wpływem czynników kompleksujących, wynika z właściwości kationów tworzących osad soli lub wodorotlenku.

2.4.7. Wpływ kompleksujący odczynnika strącającego

Składnik oznaczany grawimetrycznie wiąże się ilościowo w osad po dodaniu nadmiaru odpowiedniego odczynnika strącającego. Z wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności (K_{so}) osadu MeL_u (utworzonego z jonów Me^{+u} i L^{-1}) wynika, że stężenie jonów Me^{+u}

$$[\text{Me}^{+u}] = K_{so}/[\text{L}^{-1}]^u$$

maleje ze wzrostem stężenia nadmiarowych jonów L^{-1} w roztworze. Wnioskowanie, że zwiększony nadmiar odczynnika strącającego poprawia całkowitą strącenia jonu Me^{+u} , nie zawsze jest słuszne, gdyż w rozważaniach należy uwzględnić także inne, rozpuszczalne formy kompleksowe, m.in. kompleksy MeL_i^{+u-j} utworzone przez jony Me^{+u} i L^{-1} . Za wzrost rozpuszczalności MeL_u ze wzrostem $[\text{L}^{-1}]$ odpowiedzialne są formy kompleksowe z ładunkiem ujemnym, tu: MeL_{u+1}^{-1} , MeL_{u+2}^{-2} , ...

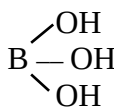
Na przykład, nadmiar jonów jodkowych może doprowadzić do całkowitego rozpuszczenia osadu HgI_2 tworzącego się w pierwszym stadium dodawania jonów jodkowych (I^{-1}) do roztworu soli rtęciowej, $\text{L}^{-1} = \text{I}^{-1}$. Dominującym składnikiem wyrażenia

$$s = [\text{Hg}^{+2}] + \sum_{i=1}^2 [\text{Hg}(\text{OH})_i^{+2-i}] + \sum_{j=1}^4 [\text{HgI}_j^{+2-j}]$$

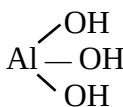
utworzonym w wyniku rozpuszczania się osadu HgI_2 przy wyższych stężeniach jonów I^{-1} jest rozpuszczalny kompleks HgI_4^{-2} .

2.4.8. Rozpuszczalność słabych kwasów

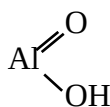
Wodorotlenki są zasadniczo podobne budową do słabych kwasów. Wzory strukturalne kwasu borowego (a) i wodorotlenku glinu (b) są analogiczne. Podobnie AlOOH (c) jest analogiczny do kwasu azotowego(III) (d).



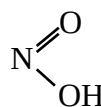
(a)



(b)



(c)

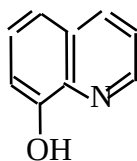


(d)

Kwasowa lub zasadowa natura odpowiednich substancji zależy od wartości energii wiązań X–O i O–H w sekwencji wiązań X–O–H. Jeśli energia wiązania O–H jest mniejsza od energii wiązania X–O, to uwalniają się protony, H^{+1} ; w przeciwnym przypadku tworzą się jony OH^{-1} .

Nie wszystkie formy nienaładowane kwasów są dobrze rozpuszczalne w wodzie; uwaga ta dotyczy zarówno kwasów nieorganicznych jak i organicznych. W szczególności, oddziaływanie hydrolizujących anionów, np. SiO_3^{-2} , z wodą i jonami H^{+1} prowadzi do tworzenia się nienaładowanych, trudno rozpuszczalnych w wodzie uprotonowanych form, np. H_2SiO_3 . Uwaga ta dotyczy także kwasów organicznych, np. dimetyloglioksymu, którego forma niejonowa, HL, jest słabo rozpuszczalna w wodzie, w odróżnieniu od łatwiej rozpuszczalnej formy anionowej, L^{-1} , dominującej w roztworze wodnym dopiero przy $pH > 10,6$. W środowisku buforu amoniakalnego, a więc przy pH ok. 9,5, dominuje wyraźnie forma HL i to właśnie ona decyduje o słabej rozpuszczalności dimetyloglioksymu w tych warunkach (a także przy niższych pH).

Niektóre kwasy organiczne są zdolne zarówno do odszczepiania jak i przyłączania protonów; np. 8-hydroksychinolina (HL)



odszczepia proton z grupy hydroksylowej, $HL = H^{+1} + L^{-1}$, bądź przyłącza proton za pośrednictwem wolnej pary elektronowej azotu: $HL + H^{+1} = H_2L^{+1}$. Formy jonowe (L^{-1} , H_2L^{+1}) są dość dobrze rozpuszczalne w wodzie, w odróżnieniu od formy niejonowej 8-hydroksychinoliny, HL, której rozpuszczalność w wodzie wynosi $3,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Innym przykładem jest kwas etylenodiaminotetraoctowy (ozn. H_4L), którego rozpuszczalność wynosząca 0,2 g H_4L na 100 g H_2O jest znacznie mniejsza niż rozpuszczalność jego soli disodowej Na_2H_2L (EDTA).

2.4.9. Obliczanie rozpuszczalności osadów

Rozpuszczalność osadu, określona względem składnika oznaczanego jest sumą stężeń molowych wszystkich form utworzonych przez ten składnik.

Przykład 1. Dla układu, w którym NiL_2 strącono nadmiarem dimetyloglioksydu (HL) w obecności buforu amoniakalnego jako czynnika kompleksującego, wyrażenie na rozpuszczalność niklu ma postać

$$s = [\text{Ni}^{+2}] + [\text{NiOH}^{+1}] + [\text{NiL}_2] + \sum_{i=1}^6 [\text{Ni}(\text{NH}_3)_i^{+2}] \quad (2.26)$$

W układzie z osadem dimetyloglioksydianu niklu NiL_2 istnieje m.in. rozpuszczalny kompleks NiL_2 ($\log K_2 = 17,24$). Stężenie tego kompleksu wynosi

$$[\text{NiL}_2] = K_2[\text{Ni}^{+2}][\text{L}^{-1}]^2 = K_2 \cdot K_{s0} = 10^{17,24} \cdot 10^{-23,66} = 10^{-6,42} = 3,8 \cdot 10^{-7} \quad (2.27)$$

Ze szczegółowych obliczeń wynika [1], że w środowisku buforu amoniakalnego (pH ok. 9) rozpuszczalny kompleks NiL_2 jest wyraźnie dominującą formą niklu w roztworze, a jego stężenie, $[\text{NiL}_2]$ (wzór 2.27), określa minimalną rozpuszczalność niklu w tym układzie.

Przykład 2. Dla układu z osadem BaSO_4 strąconym dodatkiem nadmiaru jonów siarczanowych (wprowadzonych do soli baru np. w postaci H_2SO_4 , NaHSO_4 lub Na_2SO_4) stosujemy wzór (2.11a), z którego (po zaniedbaniu $[\text{BaOH}^{+1}]$) wynika, że

$$s \cong K_{s0}/[\text{SO}_4^{-2}] + K_1 \cdot K_{s0} = 10^{-9,97} \cdot (10^{1,8-\text{pH}} + 1)/C' + 10^{-7,31}$$

Stąd dla $C' = 0,1$ mol/l dostajemy $s = 1,18 \cdot 10^{-7}$ mol/l przy pH = 0 i $s = 5,0 \cdot 10^{-8}$ mol/l przy pH = 5. Różnice w rozpuszczalności są więc stosunkowo niewielkie, a wartości s są utrzymane na niskim poziomie; stanowi to podstawę ilościowego strącenia jonów Ba^{+2} w postaci osadu BaSO_4 . Wartość pH = 0 może być tu uwarunkowana obecnością innego kwasu, np. HCl.

2.4.10. Rozpuszczalność a dokładność oznaczeń grawimetrycznych

Względny błąd systematyczny grawimetrycznego oznaczania jonów metalu Me, wynikający z jego rozpuszczalności molowej (s) w roztworze wodnym wyraża wzór

$$\Delta_{\text{Me}} = 100 \cdot s / C_{\text{Me}} (\%) \quad (2.28)$$

Stąd

$$\log \Delta_{\text{Me}} = \log s - \log C_{\text{Me}} + 2 \quad (2.29)$$

W szczególności, błąd wynikający z rozpuszczalności dimetyloglioksydianu niklu NiL_2 w środowisku buforu amoniakalnego wynosi, przy $C_{\text{Ni}} = 10^{-2}$ mol/l,

$$\Delta_{\text{Ni}} = 3,8 \cdot 10^{-7} / 10^{-2} = 3,8 \cdot 10^{-3} [\%]$$

Przy wyborze warunków ilościowego strącania składnika należy uwzględnić, w pierwszym rzędzie, rozpuszczalność w warunkach określających środowisko reakcji. Dotyczy to zwłaszcza pH roztworu oraz obecności składników kompleksujących, pełniących najczęściej rolę czynnika buforującego.

2.5. Rola buforu w procesie strącania osadu

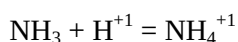
Czynnik buforujący zapewnia zachowanie pH roztworu, przy którym rozpuszczalność danego osadu osiąga minimalną (lub akceptowalną w oznaczeniach ilościowych) wartość. W warunkach strącania tego osadu nadmiarem odpowiedniego czynnika strącającego, stężenie analitu w roztworze, określone wartością rozpuszczalności s tego analitu, jest znikomo małe, czyli analit ten jest praktycznie związany w osad.

Należy jednak pamiętać, że składnik buforu jest (zazwyczaj) czynnikiem kompleksującym dla danego analitu. I tak, np. NH_3 z buforu amoniakalnego jest równocześnie czynnikiem kompleksującym dla jonów Ni^{+2} . Stężenia kompleksów $\text{Ni}(\text{NH}_3)_i^{+2}$ stanowią dodatkowe składniki wyrażenia na rozpuszczalność (wzór 2.26), jednak nie zwiększają one rozpuszczalności osadu dimetyloglioksymianu niklu (NiL_2) w istotnym stopniu [1].

W przypadku dimetyloglioksymianu, konieczność zastosowania czynnika buforującego przy ilościowym strącaniu jonów Ni^{+2} za pomocą dimetyloglioksydu (HL) wynika z tworzenia się jonów wodorowych w reakcji



Utworzone w ten sposób jony wodorowe obniżają pH środowiska zwiększając rozpuszczalność osadu NiL_2 . W obecności buforu amoniakalnego, utworzonego przez wprowadzenie NH_3 w odpowiednim nadmiarze do zakwaszonego roztworu, jony H^{+1} są wiązane w reakcji



co zapobiega znacznieszym zmianom pH roztworu. Jeśli bowiem ilość mmoli NH_4^{+1} i NH_3 jest wyraźnie większa od liczby mmoli jonów wodorowych wytworzonych w reakcji (2.30), to ułamek $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^{+1}]$, a zatem i wartość pH określona wzorem

$$\text{pH} = 9,35 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^{+1}]}$$

otrzymanym na podstawie stałej dysocjacji (k_1) określonej dla reakcji

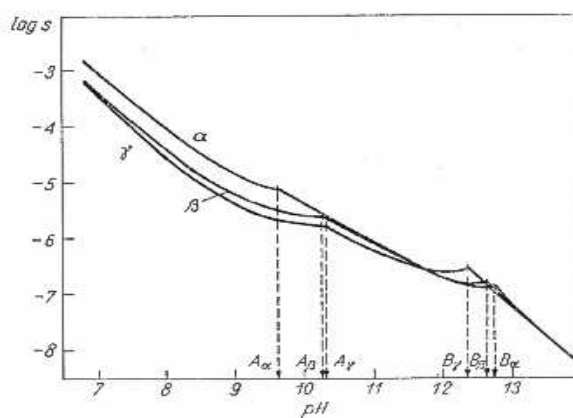


nie ulega istotnej zmianie.

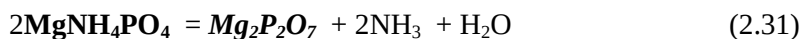
2.6. Kolejność dodawania odczynników strącających

W p. 2.4.5 zasygnalizowano fakt, że w danym układzie reagentów mogą tworzyć się różne równowagowe fazy stałe. Obecność danej fazy stałej jest uwarunkowana przez pH roztworu, będącego w równowadze z tą fazą stałą (osadem) [1]. Innym przykładem jest układ z jonami Mg^{+2} w środowisku amoniakalno-fosforanowym; tworzą się tu trzy równowagowe fazy stałe: MgNH_4PO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Grawimetryczne oznaczanie magnezu jako pirofosforanu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wymaga uprzedniego strącenia jonów magnezu w postaci fosforanu amonowo-magnezowego MgNH_4PO_4 , który w wyniku prażenia przekształca się w pirofosforan



Rys.2.4. Diagram rozpuszczalności dla układu $\text{Mg}^{+2} + \text{NH}_4^{+1} + \text{PO}_4^{-3}$; $x' = 0,25$ (krzywa α), $x' = 1$ (krzywa β), $x' = 9$ (krzywa γ); stężenia analityczne: $C_{\text{Mg}} = 0,1$, $C_{\text{N}} + C_{\text{P}} = 0,3$. Przechodziły pH, w których istnieją fazy stałe: MgNH_4PO_4 – poniżej A_i , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – w (A_i, B_i), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – powyżej B_i ($i = \alpha, \beta, \gamma$)



Warunki strącania się MgNH_4PO_4 istnieją przy $\text{pH} < 10.3$ i wyższych wartościach ułamka

$$x' = \frac{C_N - C_{\text{Mg}}}{C_P - C_{\text{Mg}}}$$

patrz opis pod rys.2.4. Dla niższych x' , maksymalna wartość pH , przy której osad MgNH_4PO_4 istnieje, zmniejsza się i osiąga wartość 9.6 przy $x' = 0.25$. Zmiana x' wpływa na zmianę rozpuszczalności, a więc i na dokładność oznaczania magnezu. Zauważmy, że stosunek stechiometryczny Mg:P w $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, równy 3:2, jest inny niż w MgNH_4PO_4 lub $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (2:2 = 1:1). Wynika stąd, że $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ nie przekształca się w $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ w wyniku prażenia. Przy grawimetrycznym oznaczaniu magnezu w postaci pirofosforanu należy więc zadbać o takie warunki analizy, w których tworzy się fosforan amonowo-magnezowy, a nie $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ czy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (lub nawet ich domieszki). Warunki te realizuje się m.in. dodając odczynniki strącające do soli magnezu w odpowiedniej kolejności: najpierw NH_4Cl , a następnie $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

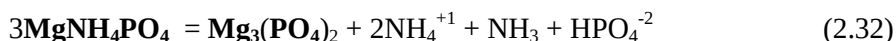
2.7. Sączenie i przemywanie osadu

Sączenie (filtracja) jest procesem oddzielania fazy stałej od zasadniczej części roztworu macierzystego, w którym przeprowadzono strącanie, natomiast przemywanie ma na celu usunięcie z osadu resztek tego roztworu, pozostałych po sączeniu. Przemywanie osadu pozwala więc usunąć nadmiar czynnika strącającego oraz inne składniki roztworu macierzystego. Filtracja jest procesem, w którym zachodzi przepływ filtratu przez warstwę filtru i warstwę osadu. Ponieważ warstwa osadu pokrywa warstwę filtru, to z punktu widzenia przepływającej cieczy opór filtrowania (R) można traktować jako sumę oporów: filtru (R_1) i osadu (R_2), połączonych szeregowo, a więc $R = R_1 + R_2$. Opór osadu jest proporcjonalny do jego grubości, $R_2 = \rho \cdot d$, gdzie d jest grubością osadu, ρ – jego oporem właściwym⁵.

Ponieważ osady charakteryzują się skończoną rozpuszczalnością w danym środowisku, proces przemywania jest potencjalnym źródłem błędów systematycznych; w szczególności, czysta woda pozostawiona przez długi czas w kontakcie z osadem nasycy się nim do wartości zbliżonej do odpowiadającej stanowi równowagowemu. W efekcie, ilość osadu zmniejsza się w pewnym (zazwyczaj niewielkim) stopniu.

⁵ Opór ten należy traktować w aspekcie oporu mechanicznego (a nie elektrycznego!).

Długotrwały kontakt osadu z roztworem przemylającym (np. czystą wodą) może niekiedy spowodować rozkład tego osadu; np. rozkład MgNH_4PO_4 w kontakcie z czystą wodą wyraża równanie



co wiąże się z powstaniem osadu (o stosunku stechiometrycznym Mg:P innym niż w osadzie pierwotnym) i wydzielaniem amoniaku.

W trakcie przemylania układ osad + roztwór jest w stanie dalekim od równowagi i osad przechodzi do cieczy przemylającej (np. wody) w ilości znacznie mniejszej od obliczonej dla warunków równowagowych (stanu nasycenia). Oznacza to, że ciecz przemylająca nie nasycy się fazą stałą tworzącą osad poddawany dalszej analizie.

Na koniec należy zwrócić uwagę na istotny fakt, że przepisy do analizy grawimetrycznej zalecają dodanie roztworu HCl do próbki badanej przed strącaniem odpowiednich jonów. Wynika to stąd, że odnośne przepisy analityczne nie są różnicowane pod względem rodzaju jonów towarzyszących składnikowi oznaczanemu w próbce badanej; np. przepis na oznaczanie żelaza(III) w próbkach roztworu FeCl_3 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jest wspólny, tj. nie rozróżnia typu anionów (tu: Cl^{-1} , SO_4^{-2}). Przemylając strącony osad wodorotlenku żelaza(III) wykonuje się próbę z AgNO_3 ; po pobraniu przesączonego roztworu nie zawierającego jonów Cl^{-1} próba wypadnie negatywnie, gdyż osad Ag_2SO_4 nie strąci się w podanych warunkach. Stosując to dodatkowe zanieczyszczanie próbki kwasem solnym kierujemy się uzasadnionym przekonaniem, że wymyciu jonów Cl^{-1} z osadu towarzyszy wymycie innych anionów (np. SO_4^{-2} , NO_3^{-1}) nie tworzących osadu z Ag^{+1} .

W niektórych przypadkach, zwłaszcza przy przemylaniu osadu amoniakiem a nie czystą wodą, należy przed wykonaniem próby z AgNO_3 zakwasić przesącz roztworem HNO_3 (do reakcji kwaśnej); w przeciwnym przypadku reakcja może wypaść negatywnie z uwagi na to, że NH_3 wiążąc Ag^{+1} w kompleksy amoniakalne, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^{+1}$ ($i = 1, 2$), zmniejsza czułość reakcji $\text{Ag}^{+1} + \text{Cl}^{-1} = \text{AgCl}$.

Dodatek HCl do roztworu przed strącaniem osadu analitycznego spełniać może także inne cele analityczne. Na przykład, korzystniejsze jest dodanie odmierzonej, nadmiarowej ilości dimetyloglioksymu do roztworu soli niklu zakwaszonego kwasem solnym w ilości uniemożliwiającej strącanie osadu dimetyloglioksymianu niklu; osad ten wytrąca się po dodaniu (kroplami) rozcieńczonego roztworu amoniaku do tak sporządzonego układu homogenicznego. Nadmiar dodanego NH_3 stwarza właściwe (bufor amoniakalny) środowisko reakcji zapewniające ilościowe strącenie niklu. W podobny sposób przeprowadza się strącanie szczawianu wapnia, CaC_2O_4 .

Dodatek HCl do roztworu może stwarzać środowisko sprzyjające tworzeniu kryształów osadu o pożądanym właściwościach; np. strącanie jonów SO_4^{2-} z roztworu Na_2SO_4 za pomocą BaCl_2 daje, w nieobecności kwasu (HCl), osad o właściwościach fizycznych mniej korzystnych dla analizy grawimetrycznej.

Rozdział 3

Analiza grawimetryczna

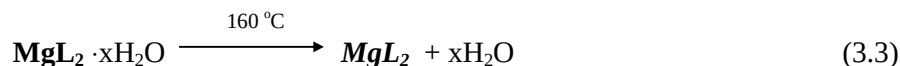
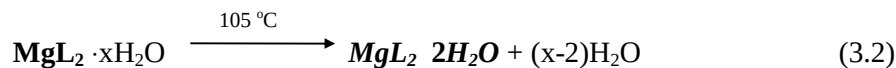
3.1. Informacje wstępne

Analiza wagowa, zwana też analizą grawimetryczną (lub krócej: grawimetria), jest odmianą klasycznej analizy ilościowej, opartą na ważeniu analizowanych substancji o znanym, ściśle określonym składzie. Analiza wagowa obejmuje strącenie oznaczanego składnika obecnego w roztworze w postaci trudno rozpuszczalnego osadu, np.:

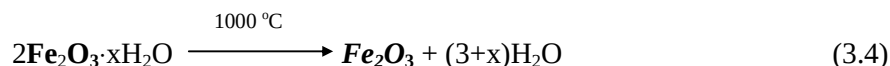


oraz jego oddzielenie od macierzystego roztworu przez sączenie i przemywanie.

Przemyty osad suszy się lub praży a następnie waży na wadze analitycznej. Do przekształcenia wilgotnego (po przesączeniu i przemyciu) osadu w substancję ¹ o ściśle określonym (stechiometrycznym) składzie wystarcza często suszenie osadu, w trakcie którego usuwana jest woda zawilgocenia lub/i woda krystalizacyjna, np. suszenie osadu 8-oksychinolinianu magnezu (**MgL₂**) ².



Niekiedy konieczne jest prażenie osadu analitycznego, w trakcie którego usuwana jest zeń, w szczególności, tzw. woda konstytucyjna, np.



oraz inne składniki lotne, np. amoniak w reakcji



¹ Preparat o składzie stochiometrycznym otrzymany przez wysuszenie lub wyprażenie **osadu** będzie określany jako *osad analityczny*. Jeśli osad po wysuszeniu lub wyprażeniu nie osiąga składu stochiometrycznego, to nie nadaje się do celów analitycznych.

² **MgL₂** jest tu skrótownym zapisem związku o wzorze **Mg(C₉H₆NO)₂**.

Rozróżnienie pojęć niestechiometrycznego (np. na skutek zawilgocenia) lub częściowo odwodnionego (por. wzór 3.4) osadu (wartość x jest zmienna) i otrzymanego zeń stechiometrycznego (po wysuszeniu lub wyprażeniu) osadu analitycznego jest celowe i konieczne.

Zawartość oznaczanego składnika (pierwiastka, jonu) oblicza się przy założeniach: (a) praktycznie całkowitego związania oznaczanego jonu w osad oraz (b) znanego, stechiometrycznego składu ważonej substancji.

Przy strącaniu osadów odczynnikami organicznymi (np. dimetylogliksymem, 8-hydroksychinoliną) zaleca się dodatek odpowiedniego reagenta w niewielkim, kontrolowanym nadmiarze. Przy dużym nadmiarze odpowiedniego reagenta następuje jego współstrącenie, co powoduje błąd oznaczenia.

Odmianą analizy grawimetrycznej jest elektrograwimetria, tj. grawimetria oparta na zjawisku elektrolizy; oznaczany składnik wydziela się tu najczęściej w formie pierwiastka, np. metalu na katodzie.

3.2. Suszenie lub prażenie osadu

W dalszym ciągu analizy grawimetrycznej, po przemyciu, osad zebrany na sączku suszy się lub praży, tj. poddaje obróbce termicznej.

Wpływ temperatury na zmianę masy próbki można rejestrować za pomocą tzw. **termowagi**. Otrzymana krzywa nosi nazwę **termogramu**. W ten sposób stwierdzamy na przykład, że hydrat siarczany miedziowego, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, traci wodę w 220°C , natomiast bezwodny CuSO_4 rozkłada się w 653°C . Termogram pozwala także wybrać zakres temperatur, w którym produkt oddziaływania termicznego osiąga stały, określony skład.

3.3. Mnożniki analityczne

W celu grawimetrycznego oznaczenia procentowej zawartości określonego składnika (pierwiastka, jonu) w próbce badanej wykonuje się dwa ważenia, mające na celu określenie: (1) masy m_s próbki pobranej do analizy danego składnika oraz (2) masy m_c związku o składzie stechiometrycznym, otrzymanego po sączeniu, przemyciu i suszeniu lub prażeniu osadu.

Wysuszony osad wodorotlenku żelaza można uważać za złożony z $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i FeOOH , przy czym wzajemna zawartość tych dwóch składników zmienia się (zależnie od warunków strącania) w dość szerokim zakresie; dlatego wzór wodoro-

tlenku żelaza zapisuje się często w postaci $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, gdzie wartość x jest zmienna; FeOOH jest produktem częściowego odwodnienia osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Produkt prażenia osadu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, tj. Fe_2O_3 , ma skład stechiometryczny.

Przykład 1. Stechiometryczny analityczny osad chlorku srebra AgCl otrzymuje się po strąceniu osadu AgCl w wyniku dodania:

1^o – nadmiaru NaCl do roztworu AgNO_3 lub

2^o – nadmiaru AgNO_3 do roztworu NaCl . Z masy m_{AgCl} chlorku srebra AgCl otrzymanego po sączeniu, przemyciu i suszeniu osadu oblicza się masę:

1^o jonów srebra

$$m_{\text{Ag}} = 0,7526 \cdot m_{\text{AgCl}} \quad (0,7526 = 107,870 / (107,870 + 35,453))$$

2^o jonów chlorkowych

$$m_{\text{Cl}} = 0,2474 \cdot m_{\text{AgCl}} \quad (0,2474 = 35,453 / (107,870 + 35,453) = 1 - 0,7526)$$

Przykład 2. Z masy (m_{BaSO_4}) analitycznego osadu siarczanu baru BaSO_4 oblicza się zawartość:

1^o jonów baru

$$m_{\text{Ba}} = 0,58844 \cdot m_{\text{BaSO}_4} \quad (0,58844 = 137,34 / (137,34 + 32,064 + 4 \cdot 15,9994))$$

2^o siarki

$$m_{\text{S}} = 0,1374 \cdot m_{\text{BaSO}_4}$$

3^o jonów siarczanowych

$$m_{\text{SO}_4} = 0,4116 \cdot m_{\text{BaSO}_4}$$

Przykład 3. Magnez oznaczano jako 8-oksychinolinian (oksynian) magnezu. Masa analitycznego osadu $\text{MgL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ otrzymanego po suszeniu osadu MgL_2 w 105 °C wynosi $m_{\text{MgL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$. Masa Mg zawartego w tym związku wynosi

$$m_{\text{Mg}} = 0,06973 \cdot m_{\text{MgL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \quad (0,06973 = 24,312 / 348,651)$$

Przykład 4. Osad oksynianu magnezu (patrz przykład 3) suszono przy 160 °C i masa otrzymanego *analitycznego osadu* oksynianu magnezu MgL_2 wynosiła m_{MgL_2} . Masa Mg zawartego w tym związku wynosi

$$m'_{\text{Mg}} = 0,07777 \cdot m_{\text{MgL}_2} \quad (0,07777 = 24,312 / 312,620)$$

Przykład 5. Magnez strącono jako MgNH_4PO_4 i masa osadu analitycznego $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, otrzymanego po prażeniu w temperaturze 1100 °C, wynosi $m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$. Masa Mg zawartego w tym związku wynosi

$$m_{\text{Mg}} = 0,21846 \cdot m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \quad (0,21846 = 2 \cdot 24,312 / 222,567)$$

Uogólniając, założmy, że skład osadu analitycznego określa wzór ogólny $\text{P}_p\text{Q}_q\text{R}_r$, gdzie P, Q, R są kationami, anionami lub cząsteczkami; np. dihydratowi 8-oksychinolinianu (oksynianu) magnezu $\text{MgL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odpowiada $\text{P} = \text{Mg}$, $p = 1$, $\text{Q} = \text{L} = \text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$, $q = 2$, $\text{R} = \text{H}_2\text{O}$, $r = 2$. Niech masa osadu analitycznego wynosi m_{oa} , a jego masa molowa M_{oa} .

Zgodnie z postulatem stechiometrycznego składu związku, wynikają stąd proporcje

$$\begin{array}{lll} M_{\text{oa}} - pM_{\text{P}} & M_{\text{oa}} - qM_{\text{Q}} & M_{\text{oa}} - rM_{\text{R}} \\ m_{\text{oa}} - m_{\text{P}} & m_{\text{oa}} - m_{\text{Q}} & m_{\text{oa}} - m_{\text{R}} \end{array}$$

gdzie M_{P} , M_{Q} , M_{R} - masy molowe składników (atomów lub grup atomów) tworzących osad analityczny $\text{P}_p\text{Q}_q\text{R}_r$; stąd znajdujemy $m_{\text{P}} = (pM_{\text{P}}/M_{\text{oa}}) \cdot m_{\text{oa}}$

$$m_{\text{Q}} = (qM_{\text{Q}}/M_{\text{oa}}) \cdot m_{\text{oa}}$$

$$m_{\text{R}} = (rM_{\text{R}}/M_{\text{oa}}) \cdot m_{\text{oa}}$$

Współczynniki:

$$f_{\text{P}} = pM_{\text{P}}/M_{\text{oa}}$$

$$f_{\text{Q}} = qM_{\text{Q}}/M_{\text{oa}}$$

$$f_{\text{R}} = rM_{\text{R}}/M_{\text{oa}}$$

nazywa się mnożnikami (faktorami) analitycznymi. Ich wartość zależy od rodzaju oznaczanego składnika i ważonego związku $\text{P}_p\text{Q}_q\text{R}_r$. Należy zauważyć, że 1 mol $\text{P}_p\text{Q}_q\text{R}_r$ zawiera, między innymi, p moli składnika P.

Procentowa zawartość składnika P w próbce badanej o masie m_s z której otrzymano osad analityczny o masie m_{oa} wynosi

$$x_{\text{P}} = 100 \cdot m_{\text{P}}/m_s = 100 \cdot f_{\text{P}} \cdot m_{\text{oa}}/m_s [\%] \quad (3.5)$$

3.4. Uwagi o analizie grawimetrycznej

Metody grawimetryczne różnią się między sobą sposobem wykonania analizy. Jeden z nich polega na usunięciu lotnego składnika przez ogrzewanie lub prażenie

próbki (np. oznaczenie wody krystalizacyjnej), niekiedy z równoczesną reakcją chemiczną, np. oznaczenie krzemionki poprzez działanie HF i odparowanie SiF_4 bądź też oznaczenie tzw. „strat prażenia” będące w gruncie rzeczy oznaczeniem sumy mas: masy wody związanej w różny sposób i masy np. CO_2 związanego chemicznie (w węglany). Z różnicy wyników dwóch ważeń: odważki próbki badanej i pozostałości po suszeniu lub prażeniu wyznacza się masę analitu.

Osad stanowiący podstawę ilościowego oznaczenia powinien być:

- trudno rozpuszczalny w danych warunkach analizy – tak, by oznaczany składnik był wytrącony ilościowo;
- łatwy do odsączania i przemycia;
- możliwy do przekształcenia, w wyniku suszenia lub prażenia, w związek niehi-groskopijny o znanym, ściśle określonym składzie stechiometrycznym,
- wolny od nadmiaru odczynnika strącającego, składników ulegających współstrą-caniu, okluzji, adsorpcji itd.

Krystaliczny (lub koloidalny) osad poddaje się procesowi starzenia (lub koagu-lacji). Sączenie osadu przeprowadza się przy użyciu specjalnych sączków bibuło-wych wykonanych z czystej celulozy (tzw. sączki ilościowe, bezpopiołowe) bądź tygli z dnem wykonanym ze spieku szklanego (o ile osad nie wymaga w dalszym etapie obróbki termicznej w wysokich temperaturach).

Przy przemycaniu osadu należy wziąć pod uwagę to, że substancje wprowadzone do cieczy przemycającej celem zmniejszenia rozpuszczalności osadu (np. NH_3 przy strącaniu oksynianu magnezu) muszą być lotne lub rozkładać się na pro-dukty lotne w procesie termicznej obróbki osadu (suszenie, prażenie).

Prażenie lub suszenie tygla z osadem prowadzi się aż do uzyskania tzw. stałej masy. Tygiel, w którym suszy się lub praży osad należy wcześniej doprowadzić do stałej masy w tych samych warunkach, w jakich przygotowuje się go do prażenia z osadem. Masę osadu oblicza się z różnicy masy tygla z osadem i tygla pustego.

Zgodnie z wymaganiem Polskiej Normy, masę (wynik ważenia) osadu należy podać z dokładnością do 0,2 mg. Ponadto, przy ważeniu do stałej masy, masę tę można uważać za stałą, jeżeli różnica dwóch kolejnych ważeń przed i po suszeniu lub prażeniu nie przekracza:

0,0002 g dla masy nie większej niż 0,5 g

0,0005 g dla masy 0,5 g i większej.

Przykład 1. Tolerancja (błąd względny) w ocenie masy 0,3041 g wynosi $0,0002/0,3041 = 0,066\%$, a tolerancja w ocenie masy 0,6923 g wynosi $0,0005/0,6923 = 0,072\%$.

Masa osadu wynika z oceny wyników prażenia (suszenia) tygla i tygla z osadem do stałej masy. Błędy w ocenie tych mas mogą się znosić lub kumulować. Ocenę związanego z tym błędu w ocenie masy ilustruje poniższy przykład.

Przykład 2. W dwóch kolejnych ważeniach prażonego tygla otrzymano wyniki: $m_{11} = 24,5836$ g i $m_{12} = 24,5834$ g, a przy ważeniu tygla z osadem analitycznym wyniki: $m_{21} = 24,7986$ g i $m_{22} = 24,7989$ g. Postawmy pytania:

1) Jaki maksymalny błąd względny (w %) wynika z założenia, że tygiel oraz tygiel + osad zostały wyprażone do stałej masy już przed pierwszymi ważeniami, a różnice mas są spowodowane błędami przypadkowymi;

2) Ile wynosi względna różnica w ocenie mas:

$$m = (m_{21} + m_{22})/2 - (m_{11} + m_{12})/2 \text{ i } m' = m_{22} - m_{12}$$

Ad.1. Maksymalny błąd w ocenie masy $\Delta m = 0,0002 + 0,0003 = 0,0005$ g;

wynikający stąd maksymalny błąd w ocenie masy preparatu $\Delta m/0,215 = 0,23\%$.

Ad.2. $m = 0,21525$, $m' = 0,2155$, $\Delta m' = m' - m = 0,00025$, $\Delta m'/m = 0,12\%$.

Jeśli przepis analityczny nie przewiduje inaczej, przy doprowadzaniu tygla z osadem do stałej masy należy poddać go prażeniu w ciągu 15 min lub suszeniu w suszarce w ciągu 60 min, pozostawiając tygiel za każdym razem do ostygnięcia przed ważeniem przez jednakowy okres czasu.

Tygla studzi się w eksykatorach, w warunkach zabezpieczających przed adsorpcją wilgoci z powietrza. Eksykator umieszcza się przed ważeniem na okres ok. 45-60 min. w pokoju wagowym. Czas studzenia zależy od temperatury tygla, jego rozmiaru i materiału z jakiego jest wykonany; np. tygla porcelanowe wymagają dłuższego czasu studzenia niż platynowe, ze względu na wyższe ciepło właściwe porcelany. Dłuższego czasu wymaga także studzenie większej liczby tygli w tym samym eksykatorze. Jako zasadę należy przyjąć pozostawienie tygla po wyjęciu z pieca przez 1-2 min. na powietrzu przed umieszczeniem w eksykatorze oraz czas studzenia tygli porcelanowych nie mniejszy niż 1 godzinę, gdy studzi się jednocześnie kilka tygli porcelanowych.

3.5. Selekttywne strącanie a współstrącanie

Selektywne strącanie stosuje się w analizie materiałów wieloskładnikowych jako jedną z metod rozdzielania substancji, zaś w analizie śladów stosuje się współstrącanie składników śladowych z odpowiednio dobranym nośnikiem.

Przy właściwym doborze pH środowiska można spowodować np. strącenie jednych kationów w obecności innych kationów, które pozostają w roztworze. W analizie ilościowej można osiągnąć praktycznie całkowite strącenie jednego osadu, podczas gdy składnik towarzyszący pozostaje w roztworze. Dotyczy to strącania wodorotlenków i soli trudno rozpuszczalnych. W ten sposób można rozdzielić np. jony Fe^{+3} i Zn^{+2} .

Przykład 1. Załóżmy, że do V ml zakwaszonego roztworu zawierającego Fe^{+3} ($C_1 = 0,01 \text{ mol/l}$) i Zn^{+2} ($C_1 = 0,01 \text{ mol/l}$) dodano V ml roztworu NaOH, w wyniku czego osiągnięto $\text{pH} = 5$.

Rozpuszczalność $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_{\text{sol}} = 38,6$) w nieobecności innych odczynników kompleksujących wyraża się wzorem:

$$s = [\text{Fe}^{+3}] + [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] \quad (3.6)$$

Podstawiając do (3.6) zależności:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^{-1}]^3 &= 10^{-38,6} \\ [\text{FeOH}^{+2}] &= 10^{11,0} [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^{-1}] \\ [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] &= 10^{21,7} [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^{-1}]^2 \\ [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] &= 10^{25,1} [\text{Fe}^{+3}]^2 [\text{OH}^{-1}]^2 \\ [\text{OH}^{-1}] &= 10^{-14} / [\text{H}^{+1}] \end{aligned}$$

otrzymujemy

$$s = 10^{3,4-3\text{pH}} + 10^{0,4-2\text{pH}} + 10^{-2,9-\text{pH}} + 2 \cdot 10^{3,9-4\text{pH}}$$

a dla $\text{pH} = 5$

$$[\text{OH}^{-1}] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}, [\text{Fe}^{+3}] = 10^{-38,6 + 3 \cdot 9} = 10^{-11,6}$$

a stąd

$$s = 10^{3,4 - 3 \cdot 5} + 10^{0,4 - 2 \cdot 5} + 10^{-2,9 - 5} + 10^{4,2 - 4 \cdot 5} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

co oznacza, że $\text{Fe}(\text{OH})_3$ strąca się praktycznie całkowicie, natomiast $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{pK}_{\text{so}} = 15$) nie strąca się. Rozpuszczalność jest większa w obecności czynników

kompleksujących; np. w roztworze zawierającym jony siarczanowe tworzą się kompleksy FeSO_4^{+1} i $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}$; przy $\text{pH} = 5$ i $[\text{SO}_4^{-2}] = 0.1 \text{ mol/l}$ mamy

$$[\text{FeSO}_4^{+1}] = 10^{4,18} [\text{Fe}^{+3}][\text{SO}_4^{-2}] = 10^{4,18} \cdot 10^{-11,6} \cdot 0,1 = 3,8 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] = 10^{7,4} [\text{Fe}^{+3}][\text{SO}_4^{-2}]^2 = 10^{7,4} \cdot 10^{-11,6} \cdot (0,1)^2 = 6,2 \cdot 10^{-7}$$

i rozpuszczalność $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w tych warunkach wynosi

$$s' = s + [\text{FeSO}_4^{+1}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] = 1,3 \cdot 10^{-8} + 3,8 \cdot 10^{-8} + 6,2 \cdot 10^{-7} = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Powyższe dane dotyczą warunków równowagowych, bowiem w obliczeniach zastosowano stałe równowagi. Strącanie (lub rozpuszczanie) osadu nie jest jednak *sensu stricto* procesem równowagowym, gdyż dodawany odczynnik nie jest rozprowadzony momentalnie w całej objętości roztworu, ale wchodzi w kontakt z roztworem lokalnie, w jego przypowierzchniowej warstwie. Tworzy się wtedy stan lokalnego przesylenia (lokalne stężenie form pochodzących od odczynnika strącającego jest większe od odpowiadającego ich stężeniu przeliczonemu na całą objętość roztworu), a w konsekwencji - lokalne strącanie osadu, który często, jako faza nierównowagowa, rozpuszcza się (b) powoli. Na przykład, NaOH dodany do kwaśnego środowiska może spowodować lokalne podwyższenie pH do wartości, przy których współstrąca się (lokalnie) osad $\text{Zn}(\text{OH})_2$, który nie jest fazą równowagową w środowiskach kwaśnych. Ten to osad nie rozpuszcza się momentalnie po jego rozprowadzeniu w całym, globalnie kwaśnym układzie – zwłaszcza w przypadku, gdy w tych warunkach (środowisko kwaśne) strąca się inny osad jako faza równowagowa, np. $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Efekt współstrącania zaznacza się wyraźniej wtedy, gdy daną porcję odczynnika strącającego dodaje się np. jednorazowo, bez mieszania, niż stopniowo, z intensywnym mieszaniem roztworu. Rozpuszczanie nierównowagowego osadu w obecności innego strąconego (równowagowego) osadu jest zazwyczaj znacznie utrudnione. W efekcie jony, które w warunkach równowagowych nie powinny się strącić, zostają „uwięzione” (w postaci osadu nierównowagowego) w osadzie równowagowym. W ten to sposób mogą ulec współstrąceniu np. jony cynku w osadzie wodorotlenku żelaza(III).

Znacznie mniejszy efekt współstrącania ma miejsce w przypadku strącania z roztworów homogenicznych; strącanie przeprowadza się tu za pomocą odczynników, które nie generują form strącających w temperaturze pokojowej. Odczynnikiem tego typu jest np. amid kwasu tiooctowego (tioacetamid, AKT), którego roztwór po zmieszaniu, w temperaturze pokojowej, z roztworem wodnym zawierającym np. jony Cd^{+2} jest homogeniczny (jednofazowy), stąd nazwa. Z roztworu tego strąca się osad siarczku (tu: **CdS**) dopiero po podgrzaniu roztworu do temperatury bliskiej wrzenia, i to nie lokalnie (przy mieszaniu roztworu), ale w całej objętości roztworu. Współstrącanie się innych kationów, nie tworzących osadu

siarczku (lub wodorotlenku) jako fazy równowagowej, praktycznie nie zachodzi w tych warunkach.

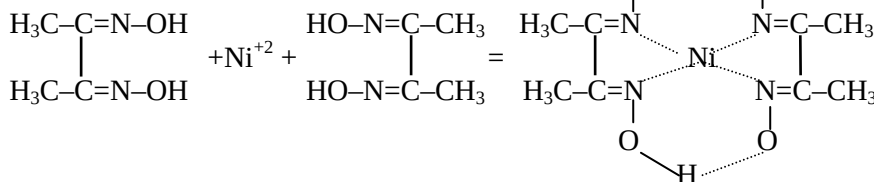
W zależności od problemu analitycznego dobiera się odpowiednie warunki strącania osadów. Na przykład, gdy celem analizy jest wyznaczenie masy produktów reakcji strącania, odczynnik strącający dodaje się kroplami w niewielkim nadmiarze (10-20%), przy stałym mieszaniu.

Zjawisko współstrącania jest niekorzystne przy oznaczaniu składnika głównego, gdyż prowadzi do nadmiernych (obarczonych błędem dodatnim) wyników analizy. Znajduje ono jednak zastosowanie przy zagęszczaniu składników, które znajdując się pierwotnie w dużej objętości roztworu (stężenia śladowe) zostają zatrzymane (zagęszczone) w niewielkiej objętości osadu równowagowego, zwanego *nośnikiem*; jest to tzw. metoda osadzania analitu na (odpowiednio dobranym) nośniku. Nośnik z analitem rozpuszcza się następnie w niewielkiej ilości odpowiedniego reagenta i poddaje analizie.

Tak więc zamierzając zatrzymać i zagęścić analit na nośniku, odczynnik strącający dodaje się od razu w dużym nadmiarze. Sposób przeprowadzania strącania zależy zatem od postawionego celu analitycznego.

3.6. Zastosowanie odczynników organicznych w analizie grawimetrycznej

W klasycznej analizie ilościowej duże zastosowanie znajdują odczynniki organiczne. W analizie grawimetrycznej nadają się do tego celu substancje, które z oznaczanymi jonami (najczęściej kationami) tworzą trudno rozpuszczalne osady o ściśle określonym składzie. Najlepsze okazały się związki, tworzące z oznaczanymi jonami kompleksy chelatowe – praktycznie nierozpuszczalne w roztworach wodnych (w danych warunkach analizy), natomiast dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych (np. CHCl_3 , CCl_4). Barwne roztwory tych związków stanowią podstawę spektrofotometrycznych metod oznaczania śladowych ilości odpowiednich metali. Jednym z wcześniej poznanych odczynników organicznych jest dimetyloglioksym – selektywny odczynnik na jony niklu(II). Dzięki obecności dwóch atomów azotu w cząsteczce dimetyloglioksymu możliwe jest powstanie kompleksu chelatowego, w którym tworzą się pierścienie pięcioczłonowe i sześcioczłonowe.



Cząsteczka tego związku posiada duży stopień symetrii. Stosunkowo mało odczynników organicznych działa tak selektywnie jak dimetyloglioksym (tworzy osady tylko z Ni^{+2} i Pd^{+2} oraz barwny rozpuszczalny kompleks z Fe^{+2}). Częściej spotyka się odczynniki tworzące związki kompleksowe z wieloma metalami; np. 8-hydroksychinolina tworzy trudno rozpuszczalne oksyniany z ok. 30 kationami. Z roztworu, z którego strąca się np. jony glinu, należy usunąć lub zamaskować wszystkie jony przeszkadzające. Przepisy podane w niniejszym skrypcie dotyczą toku analizy w roztworze, zawierającym tylko sól oznaczanego metalu. Zaletą stosowania związków organicznych w analizie wagowej jest mały mnożnik analityczny do przeliczania masy osadu na metal, co powoduje przesunięcie oznaczalności jonów metali w stronę niższych stężeń w porównaniu z metodami wagowymi stosującymi odczynniki nieorganiczne. Na przykład, przy oznaczaniu Al w postaci Al_2O_3 mnożnik analityczny wynosi 0.5292, a przy oznaczaniu glinu przy użyciu 8-hydroksychinoliny (HL) jako oksynianu AlL_3 mnożnik ten wynosi 0,05873. Większa jest także dokładność oznaczenia, co wynika stąd, że masa oznaczanego jonu w stosunku do masy kompleksu jest bardzo mała. W tym stosunku maleją również błędy popełniane przy czynnościach związanych z otrzymaniem osadu i jego ważeniem. Osady są zwykle krystaliczne i dzięki temu łatwe do sączenia i przemycia, nie wymagają prażenia, suszy się je w stosunkowo niskich temperaturach. Zastosowanie odczynników organicznych w analizie daje prócz tego dodatkowe możliwości rozdzielania i selektywnego oznaczania obok siebie niektórych jonów. Do wad związanych z użyciem odczynników organicznych (np. dimetyloglioksymu, 8-hydroksychinoliny) w analizie grawimetrycznej należy ich ograniczona rozpuszczalność w wodzie, co zmusza do zwiększonej kontroli nadmiaru dodanego reagenta.

Przykład. Zakładając błąd w ocenie masy tygla i tygla z osadem równy $\Delta m = 0,0002$ g, obliczymy maksymalny błąd popełniony przy grawimetrycznym oznaczaniu glinu w próbce zawierającej 40 mg Al w postaci: (a) Al_2O_3 , (b) 8-oksychinolinianu glinu, AlL_3 .

Masy molowe [g/mol]: 26,9815 dla Al, 101,9612 dla Al_2O_3 , 459,444 dla AlL_3 . Tak więc z 40 mg = 0,040 g Al otrzymuje się $0,040 \cdot 101,9612 / 53,9630 = 0,0756$ g Al_2O_3 lub $0,040 \cdot 59,444 / 26,9815 = 0,6811$ g AlL_3 . Przyjmując $\Delta m = 0,0002 + 0,0002 = 0,0004$, znajdujemy $\Delta m / 0,0756 = 0,53\%$, $\Delta m / 0,6811 = 0,06\%$. Zatem większa masa osadu strąconego z danej ilości glinu wpływa istotnie na dokładność oznaczeń.

3.7. Zalety i wady analizy grawimetrycznej

Do zalet analizy wagowej należy zaliczyć (a) dużą dokładność i precyzję oznaczeń i (b) możliwość zastosowania do mianowania (standaryzacji) roztworów wzorcowych. Podstawową wadą tej metody jest jej czasochłonność i związana z tym niestosowność np. w kontroli procesów przemysłowych, gdzie konieczne jest uzyskanie wyników w krótkim czasie od chwili pobrania próbki. Ponadto jest to metoda oceny zawartości składników występujących zasadniczo w ilości nie mniejszej niż 0,01 g, co wyklucza jej stosowanie w analizie śladowej.

3.8. Przykłady oznaczeń grawimetrycznych

3.8.1. Oznaczanie siarczanów w postaci $BaSO_4$

Metoda polega na strąceniu jonów siarczanowych chlorkiem baru ze środowiska rozcieńczonego kwasu solnego, odsączeniu, przemyciu, wyprażeniu i zważeniu otrzymanego osadu w postaci $BaSO_4$.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory

BaCl ₂	roztwór 5% (m/m)
HCl	roztwór 1:1 (v/v)
AgNO ₃	roztwór 0,1% (m/m), zakwaszony HNO ₃

Badany roztwór, zawierający nie więcej niż 0,2 g jonów siarczanowych, rozcieńczyć w zlewce wodą do objętości około 150 ml, dodać 2 ml roztworu HCl i ogrzać do wrzenia. W osobnej zlewce rozcieńczyć 10 ml roztworu BaCl₂ do objętości około 50 ml i ogrzać do wrzenia. Do badanego roztworu dodawać (z szybkością 3-4 kropli/s) roztwór BaCl₂, energicznie mieszając roztwór pręcikiem szklanym. Roztwór z osadem ogrzewać na łaźni wodnej pod przykryciem przez 1 godz., mieszając co pewien czas, sprawdzić całkowitość strącenia przez dodanie kropli roz-

tworu BaCl_2 do klarownego roztworu nad osadem. Obserwować, czy nie pojawi się jeszcze zmętnienie. Roztwór znad osadu zdekantować przez twardy sączonek umieszczony na lejku ilościowym. Osad przemyć dwukrotnie gorącą wodą przez dekantację i dopiero wtedy przenieść ilościowo osad na sączonek i przemyć gorącą wodą do całkowitego usunięcia jonów Cl^- (próba z roztworem AgNO_3). W razie przechodzenia osadu przez sączonek można roztwór ponownie przesączyć przez ten sam sączonek, którego pory uległy już częściowemu zmniejszeniu przez osadzone kryształki **BaSO₄**. Sączonek z osadem umieścić w przygotowanym tyglu porcelanowym lub kwarcowym, lekko podsuszyć ogrzewając ostrożnie dno tygla małym płomieniem palnika i ostrożnie spalać w niskiej temperaturze przy zapewnieniu dostępu powietrza. Prażyć osad w odkrytym tyglu przez 30 min. w temp. 600-800 °C. Po ostygnięciu tygla w eksykatorze, zważyć go i ponownie prażyć do osiągnięcia stałej masy. Mnożnik analityczny dla oznaczania siarczanów w postaci **BaSO₄** wynosi 0,4116.

3.8.1.1. Uwagi o oznaczeniu

Siarczan baru jest osadem stosunkowo trudno rozpuszczalnym w wodzie, w całym zakresie pH. Z zimnych roztworów strąca się w postaci drobnokrystalicznej, trudnej do odsączenia, dlatego strącanie przeprowadza się w temperaturze wrzenia. Zmniejszenie szybkości dodawania odczynnika strącającego prowadzi do uzyskania pożądanego, większych kryształków. Zakwaszenie roztworu kwasem solnym powoduje wytrącanie dostatecznie grubokrystalicznego osadu; stężenie HCl w roztworze powinno wynosić 0,05-0,1 mol/l. Wprowadzenie roztworu chlorku baru przy jednoczesnym, intensywnym mieszaniu cieczy zapobiega częściowemu zatrzymaniu chlorku baru przez osad **BaSO₄** w wyniku współstrącania. Z osadem **BaSO₄** mogą współstrącać się siarczany metali obecnych w roztworze. W przypadku roztworu nie zawierającego obcych soli może zachodzić wyłącznie współstrącanie odczynników, tj. BaCl_2 i H_2SO_4 oraz okluzja i adsorpcja wody, która ułatwia się w czasie prażenia. Gdy w osadzie pozostanie nadmiar BaCl_2 , wyniki będą zawyżone, gdyż BaCl_2 jest nielotny w temperaturze prażenia osadu. Dodanie rozcieńczonego roztworu strącającego kroplami i energiczne mieszanie wpływa dodatnio na zmniejszenie okluzji. Spalanie sączoneka należy prowadzić w możliwie niskiej temperaturze, gdyż w przeciwnym razie węgiel z substancji organicznej sączoneka może spowodować redukcję **BaSO₄** do **BaS**.

3.8.2. Oznaczanie żelaza w postaci Fe_2O_3

Metoda polega na strąceniu żelaza(III) z kwaśnego roztworu amoniakiem w postaci trudnorozpuszczalnego wodorotlenku żelazowego **Fe(OH)₃**. NH_3 wiążąc

jony H^{+1} zmniejsza ich stężenie (podwyższa pH), a zatem podwyższa stężenie jonów OH^{-1} ($[OH^{-1}] = K_w/[H^{+1}]$), będących czynnikiem strącającym dla jonów żelaza(III). Po odsączeniu, przemyciu i prażeniu i waży się go jako Fe_2O_3 .

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

HCl	roztwór 1:1 (v/v)
NH ₃	roztwór 1:1 (v/v)
AgNO ₃	roztwór 0,1% (m/m)
HNO ₃	roztwór 2 mol/l

Roztwór badany, zawierający nie więcej niż 0,2 g żelaza, zakwasić 5 ml HCl, rozcieńczyć wodą do objętości około 150 ml, przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać roztwór prawie do wrzenia (temp. ok. 80 °C). Mieszając dodawać kroplami roztwór amoniaku. Po wytrąceniu osadu, roztwór powinien mieć słaby zapach amoniaku. Ogrzewać jeszcze przez chwilę, po czym odstawić palnik i pozostawić zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym na kilka minut do opadnięcia całego osadu. Zlać roztwór znad osadu przez miękki sączek, starając się pozostawić możliwie cały osad w zlewce. Przemyć osad 3-4 razy przez dekantację, następnie na sączku gorącą wodą z dodatkiem małej ilości amoniaku, do zaniku reakcji na jony Cl^{-1} . Resztki osadu pozostałe na ściankach zlewki zebrać kawałkiem sączka ilościowego i dołączyć do osadu na sączku. Przenieść sączek z osadem do tygla porcelanowego o znanej masie. Po wstępnym wysuszeniu w suszarce, osad spalać wraz z sączkiem nad małym płomieniem palnika, po czym prażyć osad przez 30 min. w temperaturze 900-1000 °C. Po zważeniu, prażyć ponownie przez 15 minut i powtarzać prażenie aż do uzyskania stałej masy.

Mnożnik analityczny dla oznaczania żelaza w postaci Fe_2O_3 wynosi 0,6994.

3.8.2.1. Uwagi o oznaczeniu

W razie obecności form żelaza(II), należy je utlenić do żelaza(III) przez dodanie do roztworu (uprzednio zakwaszonego 5 ml kwasu solnego) 1 ml 3% m/m nadtlenku wodoru, wody bromowej lub kwasu azotowego.

Wodorotlenek żelazowy jest koloidem o charakterze hydrofilnym. Aby uniknąć tworzenia się zolu, osad strąca się na gorąco z roztworu zawierającego sole amonowe. Ewentualnej peptyzacji osadu zapobiega przemywanie osadu roztworem soli amonowej zamiast wodą. Tlenek żelazowy należy prażyć w temperaturze wyższej niż 900 °C, gdyż dopiero wtedy staje się on całkowicie niehigroskopijny. W tempe-

raturze powyżej 1000 °C Fe_2O_3 przechodzi częściowo w Fe_3O_4 . Redukcja ta może być również spowodowana redukującym działaniem zwęglonego sączka przy niedostatecznym dostępie powietrza.

3.8.3. Oznaczanie niklu w postaci dimetylogliksymianu niklu

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

Dimetylogliksym	1% roztwór etanolowy
HCl	roztwór 1:1 (v/v)
NH ₃	roztwór 1:1 (v/v)

Obojętny lub słabo kwaśny roztwór soli niklu(II), zawierającej ok. 0,05 g Ni, rozcieńczyć wodą do 100-150 ml w zlewce o poj. 400 ml, zakwasić 5 ml 2 mol/l HCl, ogrzać do 80 °C na łaźni wodnej, a następnie zadać 1% roztworem dimetylogliksymu; nadmiar dimetylogliksymu powinien być niewielki. Następnie, mieszając pręcikiem szklanym, dodawać kroplami roztwór NH₃ o stężeniu 2 mol/l aż do wyczuwalnego zapachu i odstawić na łaźnię wodną na okres ok. 1 godz. Osad sączy się na sączku szklanym G-4. Po odsączeniu osad przemywa się gorącą wodą aż do zaniku reakcji na Cl^{-1} (próba z AgNO_3). Otrzymany osad suszy się w temperaturze 110-120 °C, do stałej masy. Masę x (g) niklu w próbce oblicza się ze wzoru

$$x = 0,2032 \cdot m$$

gdzie m – masa osadu dimetylogliksymianu niklu, $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$.

3.8.3.3. Uwagi o oznaczeniu

Do roztworu badanego dodać objętość roztworu dimetylogliksymu podaną przez asystenta (patrz uwaga w p. 3.6).

Jeżeli do ścianki zlewki w której przeprowadzono strącanie przywarł osad dimetylogliksymianu niklu, należy roztworzyć go w małej ilości kwasu solnego. Kwas ten należy zobojętnić amoniakiem i wytrącić osad dimetylogliksymem wg podanego wyżej sposobu, a następnie odsączyć przez ten sam tygiel. Osad dimetylogliksymianu niklu jest częściowo rozpuszczalny w etanolu (roztwór po strąceniu jest wodno-etanolowy). W temperaturze łaźni wodnej etanol odparowuje z układu.

3.8.4. Oznaczanie glinu w postaci 8-oksychinolinianu glinu

Metoda polega na strąceniu 8-oksychinolinianu glinu roztworem 8-hydroksychinolinoliny w środowisku buforu octanowego, odsączeniu tego osadu, przemyciu, wysuszeniu do stałej masy i zważeniu jako $Al(C_9H_6ON)_3$.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

8-hydroksychinolina	roztwór 5% (m/v) w 1 mol/l kwasie octowym
octan amonu	roztwór 15% (m/m)
HCl	roztwór 1:1 (v/v)

Roztwór badany, zawierający nie więcej niż 50 mg glinu, zakwasić kwasem solnym, rozcieńczyć do objętości około 150 ml i ogrzać do temperatury ok. 80 °C. Dodawać kroplami roztwór 8-hydroksychinolinoliny w objętości przeliczonej na maksymalną zawartość glinu (o ile asystent nie poda innej objętości). Następnie dodawać powoli roztwór octanu amonu, stale mieszając, dopóki zacznie się strącać osad oksynianu glinu. Po krótkiej przerwie (ok. 1 min) dodać jeszcze 25 ml octanu amonu. Zlewkę, przykrytą szkiełkiem zegarkowym, pozostawić na łaźni wodnej w temp. 60-70 °C. Roztwór nad osadem powinien być zabarwiony na żółto, co świadczy o dostatecznej ilości odczynnika strącającego. W przeciwnym wypadku dodać jeszcze roztworu 8-hydroksychinolinoliny aż do zakończenia wytrącania osadu i postępować dalej wg przepisu. Odsączyć osad w tyglu szklanym do sączenia o gęstości porów G-4 lub G-5. Przemyc osad gorącą wodą (temp. ok. 70 °C), do całkowitego odmycia wolnej 8-hydroksychinolinoliny (przesącz zadany słabo kwaśnym roztworem żelaza(III) nie powinien dawać czerwonego zabarwienia). Bardzo często początkowo klarowny, żółty lub pomarańczowożółty przesącz mętnieje wskutek wytrącania się reszty soli glinowej, która nie zdążyła wykryształizować na łaźni wodnej lub też samej 8-hydroksychinolinoliny, której rozpuszczalność w zimnej wodzie jest znacznie mniejsza niż w wodzie gorącej. Należy sprawdzić całkowitość strącenia przez zagotowanie mętnego przesączu. Jeżeli osad rozpuszcza się całkowicie, oznacza to, że wytrąciła się sama 8-hydroksychinolina, której użyto w zbyt dużym nadmiarze. W przeciwnym razie, wytrącony osad zawiera oksynian glinu i należy powtórzyć sączenie przez ten sam tygiel i postępować dalej wg przepisu.

Tygiel z osadem suszyć w temp. 130-140 °C do stałej masy (m). Mnożnik analityczny do przeliczenia masy $Al(C_9H_6ON)_3$ na Al wynosi 0,05873.

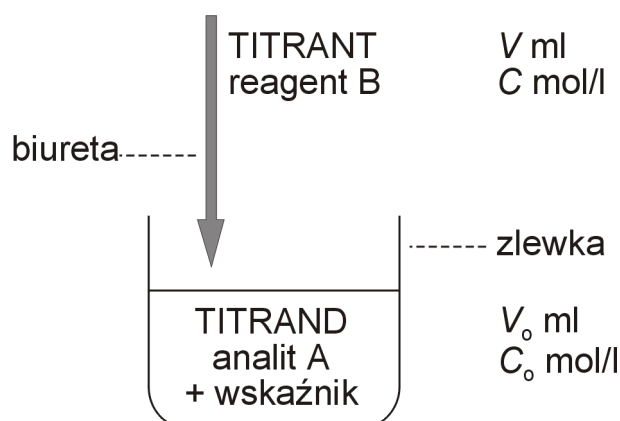
Rozdział 4

Analiza miareczkowa

4.1. Miareczkowanie

Miareczkowanie jest czynnością polegającą na dodawaniu *titranta* (tj. roztworu zawierającego *reagent* o znanym stężeniu) do roztworu miareczkowanego, tzw. *titranda*, zawierającego jeden (lub więcej) składników oznaczanych, zwanych *analitami*; np. przy miareczkowaniu roztworu HCl (titrand) roztworem NaOH (titrant) analitem jest HCl, a reagentem – NaOH.

W trakcie miareczkowania, titrant wprowadza się stopniowo (kroplami) z biurety do naczynia (erlenmajerki lub zlewki) z titrandem. Dodawanie V ml titranta (C mol/l roztworu reagenta B) do V_0 ml titranda z analitem A (C_0 mol/l) wyobraża rys.4.1.



Rys.4.1. Schemat układu titrand+titrant wraz z oznaczeniami

4.2. Punkt stechiometryczny (równoważnikowy) miareczkowania

Miareczkowanie prowadzi się do momentu, w którym można uznać, że analit przereagował stechiometrycznie z dodanym reagentem. Od reagenta zawartego w titrancie wymaga się zatem, by reagował stechiometrycznie z analitem; np. reakcja

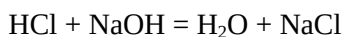


przebiega wg stechiometrii 1:1, co oznacza, że 1 mol HCl reaguje z 1 molem NaOH. W rzeczywistości, w reakcji (4.1) uczestniczą tylko jony H^{+1} i OH^{-1}



co oznacza, że 1 mmol H^{+1} reaguje z 1 mmolem OH^{-1} . Nie zmienia to faktu, że reakcja (4.2) ma tę samą stechiometrię co (4.1).

Przykład 1. Obliczmy objętość V_r [ml] roztworu $C = 0.1$ mol/l NaOH dodanego do $V_0 = 100$ ml $C_0 = 0.01$ mol/l roztworu HCl, która odpowiada zajściu stechiometrycznej reakcji (4.1). Na podstawie stechiometrycznego zapisu reakcji (4.1) układamy proporcję



$$1 \quad - \quad 1$$

$$C_0 \cdot V_0 \quad - \quad C \cdot V$$

z której wynika, że w punkcie stechiometrycznym (równoważnikowym, r), któremu odpowiada $V = V_r$, mamy

$$C \cdot V_r = C_0 \cdot V_0 \quad (4.3)$$

skąd $V_r = C_0 \cdot V_0 / C = 0.01 \cdot 100 / 0.1 = 10$ ml.

Przykład 2. $V_0 = 100$ ml C_0 mol/l roztworu HCl zmiareczkowano $V_r = 10$ ml $C = 0.1$ mol/l NaOH. Obliczamy stąd $C_0 = C \cdot V_r / V_0 = 0.1 \cdot 10 / 100 = 0.01$ mol/l.

Przykład 3. Do $V_0 = 100$ ml C_0 mol/l roztworu $FeSO_4$ zakwaszonego kwasem siarkowym dodano $V_r = 10$ ml $C = 0.02$ mol/l roztworu $KMnO_4$. Wartość C_0 obliczamy na podstawie stechiometrii reakcji między MnO_4^{-1} i Fe^{+2} w środowisku kwaśnym



$$1 \quad - \quad 5$$

$$C \cdot V_r \quad - \quad C_0 \cdot V_0$$

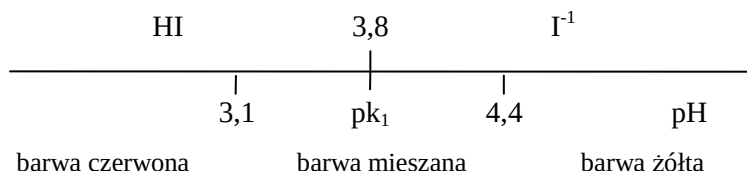
skąd otrzymujemy $5 \cdot C \cdot V_r = C_0 \cdot V_0$, czyli $C_0 = 5 \cdot C \cdot V_r / V_0 = 5 \cdot 0.02 \cdot 10 / 100 = 0.01$ mol/l.

¹ ... lub x mmoli H^{+1} reaguje z x mmolami OH^{-1} . Zauważmy, że liczba mmoli jest 10^3 razy większa od liczby moli.

4.3. Wskaźniki końcowego punktu miareczkowania

Miareczkowanie HCl za pomocą NaOH przebiega z udziałem składników, które są bezbarwne w roztworach wodnych. Określenie, z dostatecznym przybliżeniem, objętości, dla której warunek (4.3) jest spełniony, wymaga zastosowania odpowiedniego wskaźnika. Wskaźnikiem tym może być np. oranż metylowy.

Oranż metylowy jest solą sodową słabego kwasu jednoprotonowego HI o stałej dysocjacji $k_1 = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]}$ określonej wartością $pK_1 = 3,8$.² Oranż metylowy tworzy dwie formy barwne: HI (czerwoną, dominującą dla $pH < 3,8$) i I^- (żółtą, dominującą dla $pH > 3,8$). Przy $pH = pK_1 = 3,8$ mamy $[HI] = [I^-]$, a wypadkowa barwa roztworu tego wskaźnika jest pomarańczowa (czerwona + żółta)



Stąd $[HI]/[I^-] = 10^{3,8 - pH}$. Zmiana barwy oranżu metylowego przypada na zakres pH (3,1 ÷ 4,4). Wynika stąd, że

$$[HI]/[I^-] = 10^{3,8 - 3,1} = 10^{0,7} = 5 \text{ dla } pH = 3,1$$

$$[I^-]/[HI] = 10^{4,4 - 3,8} = 10^{0,6} = 4 \text{ dla } pH = 4,4$$

W zakresie $pH \in (3,1, 3,8)$ widoczna jest barwa czerwona z domieszką pomarańczowej a dla $pH \in (3,8, 4,4)$ - barwa żółta z domieszką pomarańczowej. Dla $pH < 3,1$, tj. $[HI] > 5[I^-]$, widać tylko barwę formy HI, a dla $pH > 4,4$, tj. $[I^-] > 4[HI]$ – tylko barwę formy I^- .

Oranż metylowy jest przykładem wizualnego wskaźnika kwasowo-zasadowego, którego barwa jest uzależniona od pH roztworu. Wśród wskaźników stosowanych w analizie miareczkowej wyróżniamy także wskaźniki redokso- i metalowskaźniki. Są to najczęściej związki organiczne o zaznaczonych właściwościach kwasowo-zasadowych, a zatem zmiana barwy wskaźników redoks jest uzależniona nie tylko od potencjału, ale i od pH roztworu. Oznacza to również, że – przy danym pH – barwy form: utlenionej i zredukowanej tych wskaźników są różne, przy czym forma zredukowana jest z reguły bezbarwna. Przykładem wskaźnika redokso-

² I – od ang. *indicator* (wskaźnik). Symbol HI oznacza tu obojętną formę oranżu metylowego.

jest błękit wariaminowy, którego forma zredukowana jest bezbarwna a forma utleniona – czerwona w zakresie pH 1,5 ÷ 6,5.

Metalowskie wskaźniki charakteryzują się tym, że ich barwy ulegają zmianie po utworzeniu kompleksów z określonymi kationami. I tak, np. barwa formy HI^{-2} czerni eriochromowej (erio T, kwas typu H_3I) jest niebieska, natomiast jej kompleks MgI^{-1} jest czerwony.

Wskaźnik dodaje się zwykle w niewielkiej ilości do roztworu z próbką przygotowaną do miareczkowania; najczęściej w postaci roztworu rozcieńczonego (kilka kropeł) lub w postaci stałej po zmieszaniu z substancją obojętną; np. rozcieńczalnikiem dla erio T jest zwykle stały NaCl.

Nie zawsze jednak titrand zawiera nieznaczne ilości wskaźnika; np. zawartości K_2CrO_4 w roztworze do argentometrycznego miareczkowania chlorków metodą Mohra (p. 7.2) czy jonów Fe^{+3} w argentometrycznym oznaczaniu Ag^{+1} metodą Volharda (p. 7.8) są znaczne. Koniec miareczkowania wskazują tu niewielkie ilości odpowiednich produktów reakcji. W szczególności, jony SCN^{-1} tworzą z Fe^{+3} czerwony kompleks FeSCN^{+2} widoczny już przy $[\text{FeSCN}^{+2}] = 10^{-5} \text{ mol/l}$. Rdzawo zabarwiony osad **Ag_2CrO_4** wskazuje koniec miareczkowania jonów Cl^{-1} .

Jest okolicznością korzystną, gdy (właściwie dobrany) wskaźnik spełnia szereg dalszych warunków, a mianowicie: równowaga z jego udziałem jest osiągana szybko, charakteryzuje się odwracalnością a zmiana barwy jest kontrastowa³ w danych warunkach analizy. Ostatni z tych warunków można osiągnąć stosując nie jeden, lecz mieszaninę dwóch różnych wskaźników.

Przypuśćmy zatem, że wskaźnik 1 jest dwubarwnym (jak oranż metylowy) wskaźnikiem pH, z barwami X1 i X2, które nie kontrastują ze sobą. Wskaźnik 2, z barwą Y nie zmieniającą się w danym zakresie pH jest dobrany w sposób właściwy, gdy złożenia barw: X1 + Y i X2 + Y są kontrastujące względem siebie. Zbliżone właściwości posiada tzw. wskaźnik 5.1 utworzony z zieleni bromokrezolowej (1) i czerwieni metylowej (2). Dla pH < 5,1 wskaźnik 5,1 przyjmuje barwę winnoczerwoną, a dla pH > 5,1 – zieloną; przy pH = 5,1 następuje niemal całkowity zanik barwy.

W miareczkowaniach rolę wskaźnika może pełnić także analit, reagent lub produkt reakcji. I tak, np. przy miareczkowaniu jodu roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, zabarwienie

³ Barwa B1 danego składnika w świetle białym jest barwą dopełniającą do barwy pochłoniętej B2. Barwy B1 i B2 nazywa się wówczas kontrastowymi. Dodanie (złożenie) tych barw daje brak barwy (odcienie szarości – od bieli do czerni).

roztworu pochodzące od jodu stopniowo zanika (wyraźniejsza zmiana barwy występuje dzięki obecności skrobi dodanej do mieszaniny reakcyjnej). W miareczkowaniach manganometrycznych koniec miareczkowania wskazuje nadmiar (kropla) roztworu KMnO_4 . Przy miareczkowaniu cyjanków roztworem AgNO_3 (metoda Liebiga) koniec miareczkowania wskazuje obecność produktu reakcji – osadu AgCN .

Aby uchwycić pierwszą trwałą zmianę barwy, należy roztwór mieszać podczas miareczkowania, a pod koniec miareczkowania titrant dodawać pojedynczymi kroplami. Całkowitą objętość titranta, dodaną do titranda do momentu uzyskania pożądanego zmiany barwy wskaźnika, odczytuje się na biurecie.

Zastosowanie wskaźników barwnych jest niemożliwe w przypadkach, gdy roztwór próbki jest zabarwiony lub mętny. W roztworach bardzo rozcieńczonych, zmiana barwy wskaźników nie jest wyraźnie zaznaczona.

W odpowiednim układzie pomiarowym, rolę wskaźnika przyjmuje elektroda szklana (czuła na zmiany pH) lub elektroda czuła na zmiany potencjału (E). Pomiar pH lub E rejestruje się w trakcie miareczkowania pehametrycznego (potencjometrycznego).

Z tą i z innymi metodami miareczkowania studenci zapoznają się na ćwiczeniach z analizy instrumentalnej. W tym miejscu można jedynie zaznaczyć, że o ile przy stosowaniu wskaźników wizualnych dodawanie titranta przerywa się (kończy) w punkcie równoważności, a objętość zużytego titranta odczytuje się na biurecie, to przy posługiwaniu się metodami instrumentalnymi punkt równoważności, a zatem i objętość zużytego titranta, wyznacza się na podstawie przebiegu krzywych miareczkowania zarejestrowanych w czasie oznaczenia.

4.4. Podstawowe pojęcia i użyteczne wzory

1. *Ułamek zmiareczkowania* jest wielkością określoną wzorem ⁴

$$\phi = \frac{C \cdot V}{C_0 \cdot V_0} \quad (4.5)$$

⁴ Dane zestawione w tym punkcie omówiono szczegółowo w [1].

gdzie V jest objętością [ml] titranta (C mol/l roztworu reagenta B) dodanego do V_0 ml titranda (C_0 mol/l roztworu analitu A o masie molowej $M(A)$ [g/mol]), por. rys. 4.1. Wartość $C \cdot V$ jest więc równa liczbie mmoli B, wartość $C_0 \cdot V_0$ określa liczbę mmoli A zawartego w titrandzie.

2. Masa m_A [g] analitu, wyrażona wzorem

$$m'_A = 10^{-3} \cdot C \cdot V_k \cdot M(A) / \phi_r \quad (4.6)$$

jest określona na podstawie miareczkowania wizualnego, w którym wyznacza się objętość V_k [ml] titranta, odpowiadającą osiągnięciu punktu końcowego (k) miareczkowania; Wartość ułamka

$$R(A) = M(A) / \phi_r \quad (4.7)$$

występującego we wzorze (4.6) nosi nazwę *masy równoważnikowej* lub *równoważnika chemicznego*. Wzór (4.6) można więc przepisać w postaci

$$m'_A = 10^{-3} C V_k R(A) \quad (4.8)$$

3. *Punkt końcowy (k) miareczkowania* – to punkt, w którym kończy się miareczkowanie wizualne z chwilą uzyskania odpowiedniej zmiany barwy pochodzącej od wskaźnika wizualnego; objętości V_k odpowiada wartość ułamka zmiareczkowania

$$\phi = \phi_r = (C \cdot V_r) / (C_0 \cdot V_0) \quad (4.9)$$

4. *Punkt równoważnikowy (r)* – to punkt odpowiadający objętości $V = V_r$ [ml] dodanego titranta, w którym iloraz liczby mmoli reagenta ($C \cdot V_r$) i liczby mmoli analitu ($C_0 \cdot V_0$) jest równy stosunkowi niewielkich liczb naturalnych p i q , tj.

$$(C \cdot V_r) / (C_0 \cdot V_0) = p/q \quad (4.10)$$

skąd $\phi = \phi_r = p/q$ (patrz wzór 4.5). Do określenia p i q (a więc wartości ilorazu p/q) można posłużyć się stechiometrią odpowiedniego równania reakcji⁵.

5. Błąd względny w wyznaczeniu masy analitu A, na podstawie wzoru (4.6), wynosi

$$\delta = (m'_A - m_A) / m_A = \phi_k / \phi_r - 1 = V_k / V_r - 1 \quad (4.11)$$

⁵ Wartości p/q są określone charakterystycznymi punktami na krzywych miareczkowania – np. punktem odpowiadającym skokowi na sigmoidalnej krzywej miareczkowania (przypadek najczęstszy) lub punktem załamania na krzywej segmentowej (przypadek rzadki) [1]; krzywa sigmoidalna – to krzywa w kształcie stylizowanej litery S lub odwróconej litery S.

gdzie

$$m_A = 10^{-3} \cdot C V_k M(A) / \phi_k \quad (4.12)$$

Wartość δ jest tym bliższa zeru, im bardziej wartość ϕ_k jest zbliżona do ϕ_r .

Z powyższych danych wynika, że miareczkowanie z wizualną detekcją punktu końcowego (k) wymaga określenia:

- równoważnika R_A analitu A,
- momentu zakończenia miareczkowania,
- objętości V_k titranta zużytego w reakcji,
- stężenia C reagenta w titrancie.

Jak stwierdzono wyżej, punkt końcowy (k) powinien być zgodny z teoretycznym punktem równoważnikowym (r), odpowiadającym stechiometrii reakcji. W praktyce, punkty te nie pokrywają się dokładnie, tym niemniej należy dążyć do tego, by błąd miareczkowania δ określony wzorem (4.11) był jak najmniejszy; osiąga się to przez dobór właściwego wskaźnika (i właściwej zmiany barwy tego wskaźnika) lub wprowadzenie odpowiedniej poprawki.

Dopuszczalny błąd δ (wzór 4.11) wynikający z wprowadzenia ϕ_r zamiast ϕ_k we wzorze (4.12) można związać z tzw. *błędem kropli* [1]. Jeśli $C_0 = 0,01$ mol/l, $C = 0,1$ mol/l a objętość pojedynczej kropli titranta dodawanego z biurety szklanej wynosi $\Delta V = 0,03$ ml, to wynikający stąd dopuszczalny błąd w ocenie ϕ , równy $\Delta\phi$, wynosi (patrz wzór 4.5)

$$\Delta\phi = \frac{C \cdot \Delta V}{C_0 \cdot V_0} = 0,003 \quad (4.13)$$

Błąd $\Delta\phi$ w ocenie ϕ przenosi się na błąd w ocenie masy analitu równy (patrz wzór 4.11)

$$\delta^* = \Delta\phi / \phi_r = 0,003 / \phi_r \quad \text{tzn.} \quad \delta^* = 0,3 / \phi_r (\%) \quad (4.14)$$

Przykład. Z równania krzywej miareczkowania C_0 mol/l HCl za pomocą C mol/l NaOH o postaci [1]

$$\phi = \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C_0 - 10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}}{C + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}} \quad (4.15)$$

Dla $C_0 = 0,01$, $C = 0,1$ i $K_w = 10^{-14}$ ($pK_w = 14$), przy $pH = pH_k = 4,4$ (moment zaniku barwy pomarańczowej na tle żółtej barwy oranżu metylowego), znajdujemy stąd $\phi_k = 0,9956$. Oznacza to, że $|\phi_k - 1| = 0,44\% > \delta^* = 0,3\%$ (wzór 4.14).

4.5. Krzywe miareczkowania

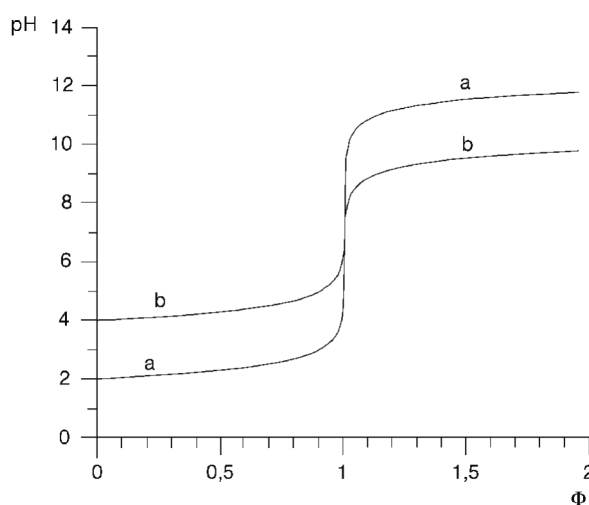
W trakcie miareczkowania (rys.4.1) ulegają zmianie różne wielkości fizykochemiczne danego układu. W dalszej części niniejszego rozdziału przedstawimy przykłady krzywych miareczkowania, tj. graficznej reprezentacji zależności funkcyjnych

$$pH = pH(V) \text{ względnie } pH = pH(\phi) \quad (4.16)$$

i/lub

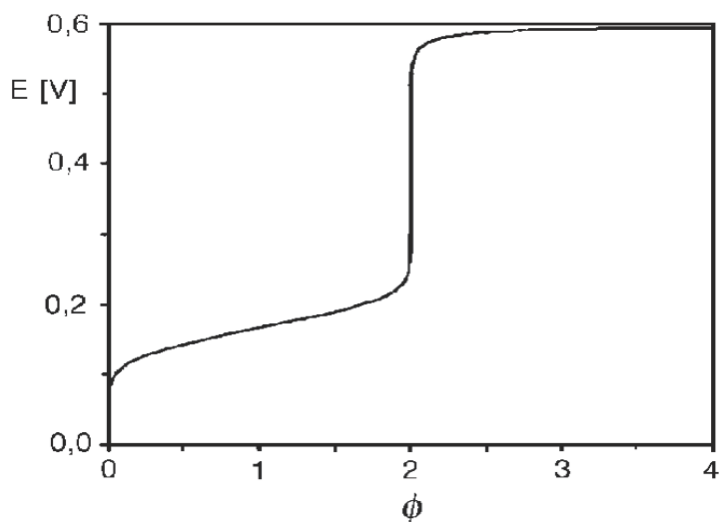
$$E = E(V) \text{ względnie } E = E(\phi) \quad (4.17)$$

zależnie od tego, którą ze zmiennych (V lub ϕ) wybierzemy na osi odciętych w odpowiednim układzie współrzędnych kartezjańskich, por. rys.4.2.



Rys.4.2. Krzywa miareczkowania (a) 0,01 mol/l HCl za pomocą 0,1 mol/l NaOH,
(b) 10^{-4} mol/l HCl za pomocą 10^{-3} mol/l w układzie współrzędnych (ϕ , pH)

Na rys.4.2 i 4.3 występuje tylko jeden skok na krzywej miareczkowania. Liczba tych skoków może być jednak większa, zależnie od układu (rys.4.4 i 4.5). Dodatek określonych składników towarzyszących może zmienić przebieg tych krzywych (rys.4.5). Zwraca uwagę fakt, że skok na odpowiednich krzywych przypada dla wartości ułamka zmiareczkowania $\phi = \phi_r$, którą można, w każdym przypadku, wyrazić jako stosunek niewielkich liczb naturalnych. I tak, analiza rys.4.2 pozwala stwierdzić, że skok na krzywej miareczkowania przypada dla $\phi = \phi_r = 1$, a więc w punkcie określonym stechiometrią reakcji (4.2). Analogicznie, skok na krzywej miareczkowania przedstawionej na rys.4.3 przypada dla $\phi_r = 2$, a skoki na krzywych na rys. 4.5 przypadają dla $\phi_r = 2,5$ i $\phi_r = 3$. Liczby: 2, 2,5 i 3 są stosunkami niewielkich liczb naturalnych: $2 = 2:1$, $2,5 = 5:2$, $3 = 3:1$.



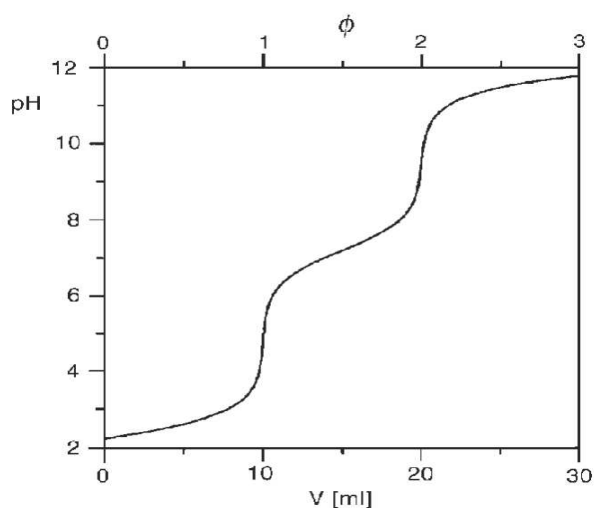
Rys.4.3. Krzywa zależności E od ϕ dla miareczkowania $V_0 = 100$ ml zalkalizowanego roztworu Na_3AsO_3 otrzymanego po rozpuszczeniu 0,1 mmola As_2O_3 w NaOH (końcowe stężenie 0,01 mol/l). Roztwór ten zobojętniono za pomocą H_2SO_4 (końcowe stężenie 0,01 mol/l) i po dodaniu NaHCO_3 (końcowe stężenie 0,3 mol/l) miareczkowano 0,01 mol/l roztworem I_2 w 0,1 mol/l KI [1]

4.6. E czy pH ?

Zauważmy, że na rys.4.2 rejestrowaną zmienną jest pH , a na rys.4.3 – potencjał E . Powstaje pytanie, czy rejestracja E spełnia ten sam cel analityczny co rejestracja pH (lub odwrotnie). Odpowiedź na tę kwestię dostarcza matematyczny opis prze-

biegu odpowiednich krzywych. Tu przedstawimy jedynie końcowe wnioski, wynikające z analizy krzywych miareczkowania [1]. Kryterium pozwalającym rozstrzygnąć kwestię rejestracji jednej z tych zmiennych wiąże się z możliwością rejestracji skoku na odpowiedniej krzywej miareczkowania; im ten skok jest większy, tym pewniejsza lokalizacja punktu stechiometrycznego.

W wielu przypadkach dylemat: E czy pH można rozstrzygnąć na korzyść pomiaru potencjału E, bez konieczności uciekania się do szczegółowej analizy krzywych. Dotyczy to szczególnie układów zawierających nadmiar mocnego kwasu zapewniającego prawidłowy przebieg reakcji; np. H_2SO_4 w miareczkowaniach manganometrycznych.



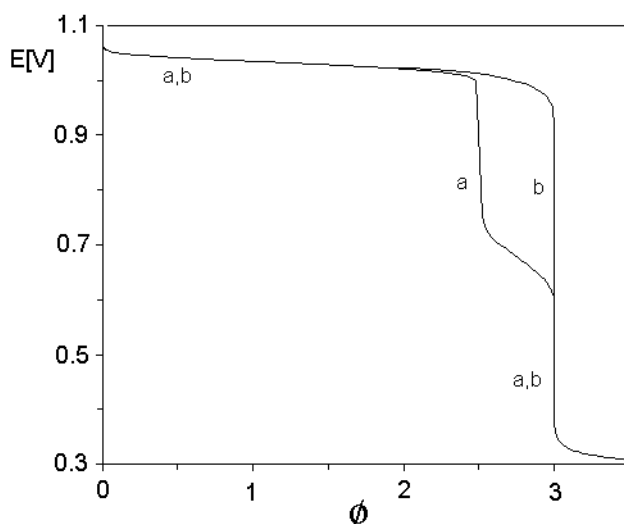
Rys.4.4. Krzywa miareczkowania $V_0 = 100 \text{ ml}$ $C_0 = 0,01 \text{ mol/l}$ H_3PO_4 za pomocą $C = 0,1 \text{ mol/l}$ NaOH we współrzędnych (V, pH) i (ϕ, pH) [1]

Wyraźna zmiana (wzrost lub spadek) wartości zmiennych: E lub pH, towarzysząca dodatkowi jednakowych porcji titranta, świadczy o zbliżaniu się do punktu V_r odpowiadającego skokowi na krzywej miareczkowania. Ponieważ jest wymagana możliwie dokładna lokalizacja V_r , zaleca się zmniejszenie porcji dodawanego titranta w miarę zbliżania się do V_r , por. tablica 4.1.

4.7. Korzyści wynikające z analizy krzywych miareczkowania

Analiza teoretycznych (symulowanych) krzywych miareczkowania (4.16) lub (4.17), zilustrowanych (rys.4.2–4.5), umożliwia w szczególności:

- dobór wskaźnika i zmiany barwy tego wskaźnika;
- ocenę błędu doświadczalnego;
- ocenę wpływu substancji towarzyszących, np. buforu amoniakalnego przy kompleksometrycznym oznaczaniu cynku [1] czy HgCl_2 przy oznaczaniu jodanów metodą miareczkowania askorbinometrycznego (rys.4.5).



Rys.4.5. Teoretyczne krzywe miareczkowania $E = E(\phi)$ dla układu otrzymanego w trakcie dodawania $C = 0,1 \text{ mol/l}$ kwasu askorbinowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) do $V_0 = 100 \text{ ml}$ roztworu zawierającego KIO_3 ($C_0 0,01 \text{ mol/l}$) oraz HCl ($0,02 \text{ mol/l}$), H_2SeO_3 ($0,02 \text{ mol/l}$) i HgCl_2 (C_{Hg}).

Krzywą a otrzymano dla $C_{\text{Hg}} = 0$, krzywą b – dla $C_{\text{Hg}} = 0,07 \text{ mol/l}$ [1]

4.8. Miano titranta

Miano titranta T_B [g/ml] określa się jako iloraz masy m'_A [g] analitu (wzór 4.6) i objętości titranta V_k [ml] potrzebnej do zmiareczkowania tej masy w określonych warunkach analizy. Z (4.6), stanowiącego przybliżenie wzoru (4.12), otrzymujemy

$$T_B = m'_A/V_k = 10^{-3}CR_A \quad (4.18)$$

Miano titranta określa więc masę analitu odpowiadającą 1 ml titranta. Ten sposób wyrażania stężenia titranta jest dogodny w analizie przemysłowej, np. podczas stałej kontroli parametrów produkcji, gdy oznacza się ten sam składnik (A), w ten sam sposób (tzn. wobec tego samego wskaźnika) i titrantem o tym samym stężeniu (C) reagenta. Wówczas przez pomnożenie liczby mililitrów V_{k1} zużytego titranta przez jego miano otrzymuje się wynik analizy, tj. $m'_{A1} = T_B V_{k1}$.

Tablica 4.1

ϕ_k i odpowiadające im wartości E_k z obszaru objętego skokiem potencjału na krzywej miareczkowania 0,01 mol/l $FeSO_4$ w środowisku 0,1 mol/l H_2SO_4 za pomocą 0,02 mol/l $KMnO_4$

ϕ_k	E_k
0,19800	0,701
0,19900	0,719
0,19980	0,761
0,19990	0,778
0,19998	0,820
0,20000	1,034
0,20002	1,323
0,20010	1,365
0,20020	1,382
0,20200	1,442

4.9. Pomiar objętości titranta

Miareczkowanie wykonuje się za pomocą biurety z podziałką elementarną, umożliwiającą uzyskanie wymaganej dokładności odczytu objętości titranta. Odczyt musi być wykonany w sposób prawidłowy (rys.1.4).

Podobnie jak dokładność analizy wagowej jest ograniczona czułością wagi, tak dokładność analizy miareczkowej jest ograniczona dokładnością odmierzania objętości titranta. Przy posługiwaniu się cechowanymi naczyniami miarowymi, możliwy błąd w zaznaczeniu objętości na biurecie określają normy i przepisy cechow-

nicze. Błąd (niepewność) odczytu szacuje się jako równy połowie objętości wyznaczonej różnicą dwóch sąsiednich kresek biurety, o ile są one oddalone od siebie więcej niż o 1 mm. Dla biuret o objętości 50 ml i większych, w których działki skali są oddalone od siebie o około 1 mm lub mniej, należy przyjmować błąd odczytu równy najmniejszej objętości (różnicy poziomów sąsiednich kresek) zaznaczonej na biurecie. Rozważania te są poprawne pod warunkiem, że objętość 1 kropli jest mniejsza lub równa objętości odpowiadającej połowie działki elementarnej. Objętość 1 kropli, zazwyczaj równa ok. 0,03 ml, zależy od średnicy kapilarnej końcówki biurety.

Błąd bezwzględny odczytu objętości titranta, przy miareczkowaniu za pomocą biurety o pojemności 50 ml i działce elementarnej 0,05 ml, można zatem oszacować jako równy 0,1 ml, ponieważ objętość titranta wyznaczamy z różnicy dwu odczytów poziomu cieczy w biurecie. Uwzględniając dopuszczalne odchylenie rzeczywistej objętości biurety od objętości nominalnej, które wg polskich przepisów normalizacyjnych wynosi 0,05 ml, całkowity błąd bezwzględny odczytu szacujemy na 0,15 ml.

Błąd względny pomiaru objętości titranta, oszacowany dla miareczkowania biuretą o pojemności 50 ml i dokładności odczytu 0,05 ml przy różnej objętości zużytego titranta, oblicza się następująco:

– dla objętości titranta 5 ml – błąd względny pomiaru objętości

$$\Delta = (0,15/5) \cdot 100 = 3\%$$

– dla objętości titranta 30 ml – błąd względny pomiaru objętości

$$\Delta = (0,15/30) \cdot 100 = 0,5\%$$

W celu zmniejszenia błędu względnego związanego z pomiarem objętości V_k titranta należy dobrać objętość próbki (lub odważkę wzorca przy mianowaniu titranta), a niekiedy także i stężenie roztworu titranta takie, by V_k było większe niż 20 ml. Przy V_k większym od 50 ml (dla biurety 50 ml) błąd ponownie wzrasta, gdyż trzeba wówczas dokonać czterech odczytów położenia menisku zamiast dwóch. Reasumując, wskazane jest miareczkowanie titrantem zawartym w jednorazowo napełnionej biurecie.

Do miareczkowania próbek o małym stężeniu analitu (np. w analizie wód i ścieków) korzysta się z mikrobiuret wyskalowanych np. co 0,01 ml.

Biureta może być połączona z butlą z roztworem i napełniana nim do poziomu „0” w sposób automatyczny. Na rys.1.2 przedstawiono taką biuretę (biureta auto-

matyczna lub biureta typu Pelleta). Dolna część tej biurety jest połączona na stałe rurką z butelką zawierającą titrant.

W celu zapewnienia prawidłowego pomiaru objętości należy:

- zachować stałą, niezbyt dużą szybkość dozowania titranta z biurety;
- przy odczycie położenia menisku, oko patrzącego powinno znajdować się na tym samym poziomie co poziom cieczy, co pozwala uniknąć błędu paralaksy (rys.1.4).

Objętość V pomiędzy poziomami a i b cieczy (wody lub roztworu wodnego) wypływającej z pionowo ustawionej pipety lub biurety jest mniejsza od rzeczywistej objętości V^* cieczy zawartej w tym obszarze. Różnica $V^* - V$, określa tzw. *błąd spływu*, wynikający z adhezji (przylegania) cieczy do powierzchni szkła. Przy szybkim wypływie cieczy, adhezja dominuje nad kohezją (spójnością wewnątrz cieczy), w wyniku czego przy ściankach pozostaje pewna, nadmiarowa objętość cieczy, której część spływa w ciągu następnych kilku czy kilkunastu sekund.

W praktyce analitycznej, błąd spływu biurety lub pipety określa się dla wolno spływającej cieczy (gdy siły adhezji i kohezji są niemal równe) w trakcie spływu lub stosuje się praktyczny sposób postępowania, polegający na tym, że po szybkim wypływie cieczy (pod wpływem siły grawitacji), w ciągu następnych 5-10 sekund pozwala się spłynąć nadmiarowi cieczy z pionowo ustawionej pipety, po przytknięciu końca kapilarnej części pipety do ścianki naczynia, do którego przenosi się ciecz.

4.10. Sporządzanie i mianowanie titrantów

4.10.1. Pierwotne roztwory wzorcowe

Titrant jest przeznaczonym do miareczkowania roztworem o dokładnie znanym stężeniu składnika reagującego z analitem.

Jeśli w ściśle określonej objętości roztworu jest rozpuszczona znana i ściśle określona masa wzorca pierwotnego, to roztwór ten nosi nazwę *pierwotnego roztworu wzorcowego*. Wzorzec pierwotny (pierwotna substancja wzorcowa, zwana także wg Polskiej Normy substancją podstawową), charakteryzuje się wysokim stopniem czystości i ściśle określonym składem stechiometrycznym. Do wzorców pierwotnych należy m.in. EDTA.

W celu przygotowania titranta z wzorca pierwotnego (substancji podstawowej) należy:

- odważyć odpowiednią masę substancji na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,1$ mg;
- przygotować kolbę miarową określonej pojemności, np. 1 l, napęlić ją w ok. 1/2 wodą destylowaną i umieścić u jej wylotu suchy lejek;
- przenieść ilościowo substancję z naczynka wagowego do kolby. W tym celu należy wsypać odważkę przez lejek uważając, by próbka się nie rozpyliła a następnie opłukać naczynko kilkakrotnie wodą destylowaną z tryskawki, dołączając ciecz do znajdującej się w kolbie. Zawartość kolby wymieszać aż do całkowitego rozpuszczenia odważki. Dopełnić kolbę wodą destylowaną do kreski, dodając wodę pod koniec (najlepiej z pipety) po kropli, aż dolny menisk cieczy w kolbie znajdzie się na poziomie kreski. Podczas dodawania wody należy unikać zwilżenia ściany kolby powyżej kreski, ewentualnie odczekać, aż woda ścieknie ze ścianki. Następnie zamknąć kolbę szczelnie dopasowanym korkiem i wymieszać zawartość, kilkakrotnie odwracając kolbę dnem do góry. Jeśli temperatura wody do rozcieńczania jest różną od 20 °C, to przed dopełnieniem do kreski należy doprowadzić temperaturę roztworu do około 20 °C.

4.10.2. Fiksanałe

W sprzedaży są dostępne tzw. *fiksanałe*, tj. ściśle określone ilości substancji stałej lub stężonego roztworu zawierającego ściśle określoną ilość rozpuszczonego składnika, zawarte w zatopionych ampułkach szklanych lub polietylenowych. Fiksanałe służą do przygotowania (pierwotnych lub wtórnych) roztworów wzorcowych.

W celu sporządzenia mianowanego roztworu titranta z fiksanalu należy zawartość ampułki przenieść ilościowo do kolby miarowej i dopełnić wodą do kreski, co daje roztwór o określonym stężeniu. Stosowanie takich odważek analitycznych jest dopuszczone przez Polskie Normy.

Metryczki załączone do odważki fiksanalu podają, że względny błąd przygotowania roztworu nie przekracza 0,2%. Oznacza to, że jeżeli założone stężenie jest równe 0,1 mol/l, to błąd bezwzględny (ΔC) stężenia C [mol/l] substancji przy prawidłowo wykonanym rozcieńczeniu może wynieść maksymalnie $\Delta C = 0,1 \cdot 0,2\% = 0,0002$ mol/l.

Aby przenieść ilościowo roztwór z ampułki polietylenowej do kolby miarowej należy:

- Przygotować kolbę miarową o pojemności 1 l (lub innej, zależnie od żadanego stężenia) oraz lejek. Kolbę napęlić w około 1/2 objętości wodą destylowaną.

- Przez pochylenie i powolne odwrócenie ampułki do pozycji pionowej zebrać wszystkie krople roztworu z wewnętrznej strony szyjki ampułki. Następnie odciąć koniec szyjki ostrym nożem lub żyłką tak, by ostrze nie kontaktowało się z roztworem lub też wytopić w szyjce ampułki otwór rozgrzanym w płomieniu pręcikiem szklanym, po czym ściskając ampulkę palcami wylać zawartość ampułki przez lejek do kolby miarowej, mieszając jej zawartość. Wnętrze ampułki i odcięty koniec szyjki opłukać kilkakrotnie wodą destylowaną z tryskawki, dołączając ciecz do kolby. Spłukać lejek, dopełnić roztwór w kolbie do kreski i wymieszać.

Aby ułatwić ilościowe przeniesienie substancji stałej lub roztworu z ampułki szklanej do kolby miarowej, używa się specjalnego lejka wraz z kolcem szklanym, który służy do przedziurawienia ampulek szklanych z fiksanalami. Szkło ampułki posiada wgłębienia ułatwiające wykonanie dwóch otworów. Lejek wraz z kolcem umieszcza się w szyjce kolby. Ampulkę uderza się o kolec, dzięki czemu jej zawartość przenosi się wprost do kolby. Drugi otwór wykonuje się w górnej części ampułki. W ten otwór wprowadza się koniec tryskawki i przepłukuje kilkakrotnie ampulkę oraz lejek. Po wyjęciu lejka należy wymieszać roztwór, dopełnić kolbę wodą destylowaną do kreski i wymieszać powtórnie.

4.10.3. Wtórne roztwory wzorcowe

Roztwór można sporządzić przez rozpuszczenie substancji nie będącej pierwotnym wzorcem analitycznym. Gdy stężenie tej substancji jest wyznaczone przez miareczkowanie ściśle określonej masy stosownego wzorca pierwotnego, to otrzymuje się tzw. wtórny roztwór wzorcowy. I tak, wtórny roztwór wzorcowy NaOH otrzymuje się po odmiareczkowaniu nim roztworu zawierającego odważkę wodoroftalanu potasowego, a wtórny roztwór wzorcowy HCl – w wyniku odmiareczkowania odważki boraksu lub węglanu sodowego. Wodoroftalan potasu ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i węglan sodowy (Na_2CO_3) są wzorcami pierwotnymi. Stężenie roztworu HCl można określić także przez wagowe oznaczenie Cl^{-1} w postaci **AgCl**.

Wyznaczanie stężenia roztworu wzorcowego (ściślej: stężenia substancji w roztworze wzorcowym) nazywa się *mianowaniem* tego roztworu.

4.11. Mianowanie titranta

W przypadku gdy titrant nie jest roztworem substancji wzorcowej (podstawowej), sporządza się roztwór o stężeniu składnika zbliżonym do żądanego ⁴, a następnie ustala się dokładnie jego stężenie (molowe). Mianowanie należy przeprowadzić z dużą starannością, ponieważ błąd popełniony podczas mianowania wprowadza błąd systematyczny do analiz wykonanych za pomocą tego roztworu. Należy dążyć do wyznaczenia stężenia titranta z dokładnością lepszą od 0,1%, co nierzadko okazuje się nieosiągalne.

Przy mianowaniu muszą być spełnione poniższe warunki:

- Dostępność odpowiedniej substancji wzorcowej (podstawowej), reagującej stechiometrycznie z reagentem o ustalonym stężeniu obecnym w titracie. Różne substancje podstawowe spełniają rolę wzorców w poszczególnych metodach miareczkowych, np. węglan sodowy w alkacymetrii (p. 5.3.1), szczawian sodowy w manganometrii (p. 6.2.3). Substancja wzorcowa powinna odpowiadać określonym wymaganiom. Musi to być substancja stała, łatwa do otrzymania w stanie czystym i suchym, niehigroskopijna i nie pochłaniająca CO_2 z powietrza. Ilość zanieczyszczeń nie może przekraczać 0,02%. Jest pożądane, by substancja podstawowa miała dużą masę molową, a to ze względu na minimalizację błędu ważenia. Jako substancje podstawowe stosuje się odczynniki cz.d.a ⁵, wysuszone do stałej masy; w niektórych jednak przypadkach wymagana jest ich wstępna rekrytalizacja. Sposoby przygotowania wzorców podają szczegółowe przepisy analityczne.
- Przy mianowaniu titranta można posłużyć się odważkami wzorca o takiej masie, by na każdą odważkę zużyć około $20 \div 30$ ml titranta. Można również odważyć większą ilość substancji wzorcowej i sporządzić z niej roztwór w kolbie miarowej o określonym stężeniu, w przybliżeniu równym stężeniu titranta, po czym pobierać pewną część tego roztworu i miareczkować titrantem, którego miano oznaczamy. Odważka wzorca nie może być zbyt mała; jeśli chcemy, by błąd ważenia nie przekraczał 0,1%, a ważymy z dokładnością $\pm 0,1$ mg, to masa odważki musi wynosić co najmniej 0,2 g. Wadą sposobu mianowania „na roztwór wzorcowy” (tylko jedno ważenie) jest konieczność odmierzania roztworów, co z reguły jest mniej dokładne niż ważenie, a ponadto ewentualna pomyłka przy ważeniu obciąża wszystkie wyniki oznaczenia miana, jako błąd systematyczny mianowania. Jeśli istnieje

⁴ Wystarczy odważenie tej substancji na wadze technicznej, z dokładnością do 0,01g.

⁵ Akronim od „czyste do analizy”.

potrzeba mianowania roztworów bardziej rozcieńczonych, np. 0,025 mol/l, pewniejsze wyniki daje raczej metoda mianowania „na roztwór wzorcowy”. W wielu oznaczeniach miareczkowych, w których stosuje się roztwory 0,01 mol/l (ale nie w kompleksometrii), przygotowuje się i mianuje roztwory bardziej stężone, np. 0,1 mol/l, które następnie rozcieńcza się w kolbie miarowej przed miareczkowaniem, w dniu oznaczenia.

- Objętość titranta zużyta do jego mianowania nie może być zbyt mała, co wiąże się z wpływem wielkości błędów pomiaru objętości na wynik mianowania. Należy zatem przyjąć zasadę, że (stosując biuretę o pojemności 50 ml) przy mianowaniu zużywa się nie mniej niż 20-25 ml titranta.
- Niekiedy roztwór mianowany wykorzystuje się jako wzorzec wtórny przy określaniu stężenia innych substancji; np. do ustalenia stężenia wodorotlenku sodowego można użyć uprzednio zmianowanego roztworu kwasu solnego. Należy jednak unikać tego sposobu wyznaczania miana, gdyż błędy obydwu mianowań mogą się sumować. W przypadku gdy nie ma wystarczającej pewności co do źródła stwierdzonych błędów oznaczenia, należy sprawdzić – w pierwszej kolejności – stężenie reagenta w titrancie przez miareczkowanie wzorca pierwotnego, np. wodoroftalanu potasowego dla roztworu NaOH.
- Oznaczanie stężenia reagenta w titrancie (wzorzec wtórny) powinno opierać się na wynikach co najmniej 3 niezależnych miareczkowań. W naszym laboratorium studenci przygotowują titranty w zespołach dwuosobowych, w związku z czym wymaga się wykonania przez zespół co najmniej sześciu oznaczeń miana. Uzyskane wyniki należy ocenić statystycznie, a ewentualny wynik odbiegający od pozostałych należy poddać testowi Dixona (p. 1.9.1 i 11.3.1), po czym obliczyć wartość średnią, odchylenie standardowe i przedział ufności średniej (test t Studenta).
- Przy przechowywaniu titranta należy zachować ostrożność, aby nie dopuścić do zmiany stężenia reagenta lub jego zanieczyszczenia. Roztworów mianowanych nie wolno pozostawiać w biurecie zbyt długo. Titrant pozostały po miareczkowaniu w biurecie nie powinien być wlewany do butli, z której był uprzednio pobrany. Przy przechowywaniu roztworów trwałych sprawdza się ich miano – z reguły raz na 1-2 miesiące. Niektóre titranty, np. roztwory AgNO_3 , KMnO_4 , należy przechowywać w ciemności i/lub w butelce z ciemnego szkła (odizolowanie od wpływu światła). Titranty podlegające rozkładowi przez bakterie i pleśnie należy przechowywać w lodówce lub domieszkować kryształkiem tymolu jako konserwantu.

4.12. Uwagi dotyczące wyników analiz

- Działania arytmetyczne nie mogą zmniejszać dokładności z jaką wykonano pomiar danej wielkości (masa osadu, objętość roztworu). Dane tablicowe, np. masy molowe, należy brać z liczbą cyfr znaczących większą od liczby cyfr znaczących określonych dla wielkości eksperymentalnej. Jeżeli wynik działań arytmetycznych jest wynikiem pośrednim, użytym następnie do dalszych obliczeń, to oblicza się go z co najmniej jedną dodatkową cyfrą na końcu zapisu liczbowego, po czym ostateczny wynik zaokrągla.
- Końcowy wynik analizy powinien odzwierciedlać rzeczywiście osiąganą dokładność pomiaru, tj. liczba cyfr znaczących w wyniku powinna być zgodna z przewidywaną precyzją analizy. Najczęściej przyjmuje się regułę, zgodnie z którą w wyniku umieszcza się cyfry pewne i jedną (ale tylko jedną!) cyfrę niepewną; w zasadzie powinna być przy tym podana ocena błędu, np. przedział ufności. Jeżeli takiej informacji nie zamieszczamy, bardziej prawidłowe jest podanie tylko cyfr pewnych.

4.13. Wykonanie miareczkowania – uwagi robocze

Próbkę otrzymaną w kolbie miarowej o poj. 100 ml rozcieńczyć do kreski i dobrze wymieszać. Odpipetować 3 próbki pamiętając, że przy opróżnianiu pipety należy trzymać ją pionowo, końcem pipety dotykać naczynia w ciągu kilku sekund (nie wydmuchiwać ostatniej kropli!). Przy mianowaniu titranta, odważkę substancji wzorcowej należy przenieść ilościowo do kolby stożkowej, przepłukując kilkakrotnie naczynko wagowe wodą destylowaną. Małe naczynko wagowe wraz z odważką można (po jego otwarciu) wprowadzić do kolby, w której wykonuje się miareczkowanie i ostrożnie mieszając rozpuścić jego zawartość; w ten sposób postępuje się sporządzając odważkę jodu w KI przy mianowaniu roztworu tiosiarczanu.

Przystępując do miareczkowania należy:

- Umyć biuretę i sprawdzić, czy woda równomiernie zwilża jej wewnętrzne ścianki. Wyjąć kranik, osuszyć go i posmarować cienką warstwą smaru do szlifów oraz sprawdzić szczelność kranu.
- Opłukać biuretę dwukrotnie niewielkimi porcjami titranta, umieścić ją pionowo w statywie; stanowisko do miareczkowania przygotować w dobrze oświetlonym miejscu.

- Napełnić biuretę titrantem nieco powyżej kreski zerowej, otworzyć kran i wypełnić cieczą końcówkę biurety. Sprawdzić, czy roztwór w biurecie nie zawiera pęcherzyków powietrza. Doprowadzić poziom roztworu w biurecie do kreski zerowej. Rozpocząć miareczkowanie od poziomu zerowego.
- Naczynie, w którym przeprowadza się miareczkowanie, najlepiej kolbę stożkową (erlenmayerkę), umieścić na białym tle (płytką porcelanową, kartkę papieru). Obniżyć biuretę tak, by jej końcówka znalazła się poniżej poziomu otworu kolby.
- W zależności od typu miareczkowania, przygotować roztwór odniesienia („świadka”), z którego barwą porównuje się zabarwienie roztworu w trakcie miareczkowania.
- Jeśli przybliżona objętość titranta potrzebna do zmiareczkowania próbki jest znana, należy ją w pierwszym etapie miareczkowania wprowadzić dość szybko ($3 \div 4$ krople na sekundę) następnie domiareczkować próbkę powoli, kroplami. Pod koniec miareczkowania spłukać krople cieczy ze ścianek naczynia.
- Ostatnia kropla titranta dodana podczas miareczkowania stanowi zazwyczaj jego nadmiar. Objętość titranta należy skorygować odejmując objętość połowy kropli. Wielkość kropli zależy od wielkości otworu w końcówce biurety. Objętość jednej kropli można wyznaczyć wypuszczając z biurety określoną ilość (nie mniej niż 10) kropli i określając na podstawie zmiany położenia menisku ich sumaryczną objętość. Można również pod koniec miareczkowania dozować titrant w porcjach mniejszych od normalnej kropli. Przez bardzo ostrożne odkręcenie kranu można wypuścić część kropli, zebrać je przez dotknięcie wewnętrzną powierzchnią naczynia i spłukać wodą z tryskawki.
- Miareczkowanie równoległych próbek powtarza się aż do uzyskania zgodnych wyników, tzn. różniących się co najwyżej o $0,05 \div 0,15$ ml (w zależności od metody i objętości titranta).
- Po zakończeniu miareczkowania, resztę roztworu wylać do zlewu (lub do specjalnie przygotowanego pojemnika, patrz p. 1.2), biuretę umyć i zabezpieczyć przed zanieczyszczeniem, np. kurzem z powietrza.

Rozdział 5

Alkacymetria

5.1. Uwagi ogólne

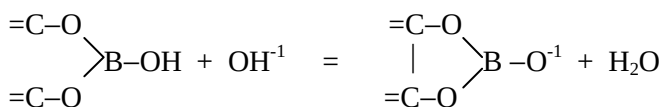
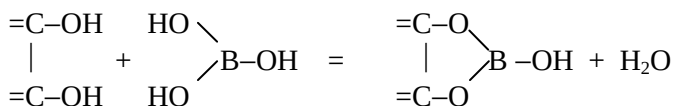
Oznaczanie stężenia lub ilości substancji przez miareczkowanie wzorcowym roztworem odpowiedniego kwasu jako titrantem nazywa się *acydymetrią*. Oznaczanie substancji przez miareczkowanie wzorcowym roztworem odpowiedniej zasady nazywa się *alkalimetrią*. Alkalimetrię i acydymetrię określa się wspólną nazwą *alkacymetria*.

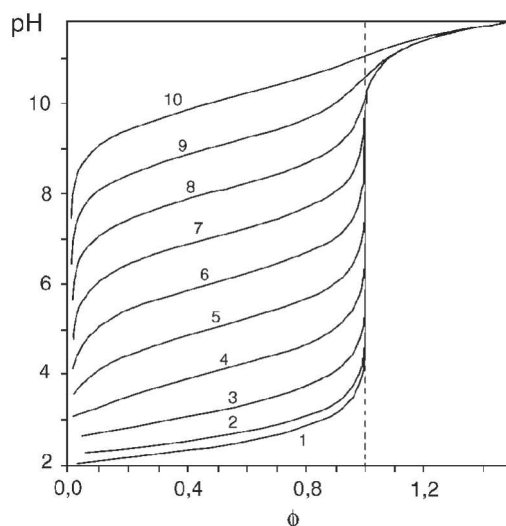
Podstawą miareczkowania alkacymetrycznego jest reakcja zobojętniania. Jako titranty stosuje się:

- ♦ roztwory mocnych kwasów (acydymetria) do oznaczania substancji o charakterze zasad,
- ♦ roztwory mocnych zasad (alkalimetria) do oznaczania kwasów.

Wielkość skoku na krzywej miareczkowania mocnych kwasów zależy od stężenia analitu i reagenta (rys.4.2). Przy miareczkowaniu słabych kwasów (zasad), wielkość skoku zależy także od mocy (stałej dysocjacji k_1) (rys.5.1) i od stężenia oznaczanego kwasu (rys.5.2). Gdy kwasy i zasady są bardzo słabe, to odpowiedni skok na krzywej miareczkowania zanika, niezależnie od stężenia kwasu. Ocenę możliwości miareczkowania i doboru wskaźnika najlepiej dokonać wyznaczając teoretyczną krzywą miareczkowania w danych warunkach (stężenia, stałe dysocjacji analitu).

Bardzo słaby kwas borowy ($pK_1 = 9,22$) można oznaczać w obecności związków organicznych zawierających więcej niż jedną grupę wodorotlenową, np. gliceryna lub mannit, z którymi tworzy on mocniejsze kwasy jednozasadowe. Odpowiednie połączenie z mannitem jest kwasem mocniejszym od kwasu octowego (jego stała dysocjacji wynosi $1,5 \cdot 10^{-4}$).





Rys.5.1. Krzywe miareczkowania $C_0 = 0,01$ mol/l kwasów HL różnej mocy za pomocą $C = 0,1$ mol/l NaOH. Liczba przy odpowiedniej krzywej wskazuje wartość $pK_1 = 1, 2, \dots, 10$, gdzie $k_1 = [H^{+1}][L^{-1}]/[HL]$

Bardzo słabe kwasy lub zasady można również oznaczać przez miareczkowanie w środowisku niewodnym.

5.2. Sporządzanie roztworów w alkacymetrii

Roztwory wzorcowe w alkacymetrii, o stężeniach ok. $0,1$ mol/l, przygotowuje się zwykle przez rozcieńczenie stężonych roztworów odpowiednich substancji (X), np. NaOH lub HCl, o znanym (w przybliżeniu) stężeniu procentowym (p%) i gęstości d (g/ml).

Oznaczmy przez M masę molową [g/mol] X, a przez V objętość [ml] p% roztworu X, który należy pobrać w celu przygotowania V_0 ml C_0 mol/l roztworu X. W tym celu układamy proporcję:

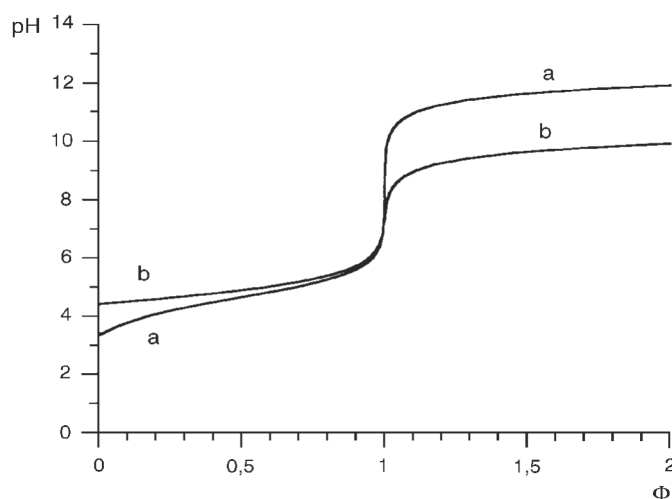
$$\begin{aligned} 10^3 \cdot p / M \text{ mmoli X przypada na } 100/d \text{ ml roztworu; stąd na} \\ C_0 \cdot V_0 \text{ mmoli X przypada na } 100/d \text{ ml roztworu.} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Po opuszczeniu komentarza słownego otrzymujemy proporcję w uproszczonej postaci

$$\begin{array}{rcl} 10^3 \cdot p/M & - & 100/d \\ C_0 \cdot V_0 & - & V \end{array}$$

i (po mnożeniu krzyżowym) obliczamy

$$V = \frac{0,1 \cdot C_0 \cdot V_0 \cdot M}{p \cdot d} \quad [\text{ml}] \quad (5.2)$$



Rys.5.2. Krzywe miareczkowania C_0 mol/l HL ($pK_1 = 4,65$) za pomocą $C = 10 \cdot C_0$ [mol/l] roztworu NaOH dla (a) $C_0 = 10^{-2}$, (b) $C_0 = 10^{-4}$

Przytoczone niżej obliczenia dotyczą otrzymania roztworu ok. 0,1 mol/l, którego stężenie precyzuje się poprzez zmiareczkowanie ściśle określonej masy odważki odpowiedniego wzorca pierwotnego.

Przykład 1. Obliczenie objętości 36% HCl o gęstości $d = 1,18$ g/ml, potrzebnej do sporządzenia 1 l roztworu o stężeniu 0,1 mol/l; $M = 36,46$ g dla HCl. Przyjmując $p = 36$, $C_0 = 0,1$, $V_0 = 1000$ we wzorze (5.2) otrzymujemy

$$V = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 36,46}{1,18 \cdot 36} \approx 8,6 \text{ ml}$$

W celu sporządzenia ok. 0,1 mol/l roztworu HCl, za pomocą urządzenia zasysającego i pipety z podziałką lub cylindra miarowego pobiera się ok. 8,6 ml stężonego kwasu solnego i przenosi ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 l napełnionej w 2/3 wodą, po czym uzupełnia do kreski miarowej wodą. Po dokładnym wymieszaniu, otrzymany roztwór przelewa się do czystej i suchej butelki ¹. Roztwór 0,1 mol/l HCl można również sporządzić z fiksanału.

Do zmianowania roztworu kwasu solnego można użyć bezwodny węglan sodu lub boraks jako wzorzec pierwotny.

Przykład 2. Obliczenie objętości stężonego NaOH (p = 50,5%, d = 1,53 g/ml) potrzebnej do sporządzenia 1 l roztworu o stężeniu 0,1 mol/l; M = 39,997 g/mol dla NaOH. Z (5.2) otrzymujemy

$$V = 0,1 \cdot \frac{0,1 \cdot 1000 \cdot 39,997}{1,53 \cdot 50,5} \approx 5,8 \text{ ml}$$

Obecność ditlenku węgla (CO₂) rozpuszczonego w roztworze NaOH może przeszkadzać w oznaczeniach alkalimetrycznych. Handlowy wodorotlenek sodu, nawet o gradacji cz.d.a., jest zawsze zanieczyszczony węglanem sodu (NaOH reaguje z CO₂ z powietrza) oraz zawiera pewną ilość wody (jest higroskopijny). Do sporządzenia bezwęglanowego roztworu NaOH najlepiej posłużyć się nasyconym roztworem NaOH (ok. 50%); w takim roztworze węglan sodu nie rozpuszcza się i po pewnym czasie od chwili przygotowania nasyconego roztworu NaOH osad węglanu sodu opada na dno naczynia. Objętość 5,8 ml roztworu NaOH pobiera się znad osadu pipetą z podziałką i za pomocą urządzenia zasysającego i przenosi do kolby o pojemności 1 l napełnionej w 2/3 wodą pozbawioną ditlenku węgla (patrz uwagi w rozdz. 1, p. 6), dopełnia tą samą wodą do kreski i dokładnie miesza zawartość. Roztworów NaOH nie należy przechowywać w kolbach miarowych lub w butelkach zamykanych korkiem ze szlifem (możliwość „zapieczenia się” korka), a także w naczyniach plastikowych. W celu zabezpieczenia NaOH przed pochłanianiem CO₂ z powietrza w czasie pobierania roztworu, butlę z NaOH

¹ Butelkę z roztworem należy zaopatrzyć w napis identyfikacyjny, np. „HCl 0,1 mol/l” (stężenie HCl sprecyzować po jego zmianowaniu), data sporządzenia i nazwiska osób przygotowujących roztwór. Uwagi te dotyczą również innych roztworów sporządzanych w laboratorium.

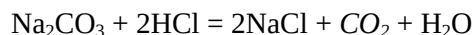
należy połączyć na stałe z biuretą. Powietrze, wchodzące do butli w miejsce roztworu NaOH zużywanego w trakcie miareczkowania, powinno przechodzić przez rurkę napełnioną wapnem sodowanym² (zabezpieczenie przed CO₂).

5.3. Standaryzacja roztworów w alkacymetrii

5.3.1. Uwagi ogólne

Standaryzacja roztworów stosowanych w miareczkowaniach kwasowo-zasadowych, np. NaOH lub HCl, opiera się na zastosowaniu pierwotnych wzorców analitycznych, tj. substancji o określonym (stechiometrycznym) składzie chemicznym. Roztwór wzorca pierwotnego przygotowuje się przez odważenie określonej porcji preparatu i jego rozpuszczenie w wodzie. Wzorce pierwotne otrzymuje się zwykle przez wielokrotną rekrytalizację z nasyconych roztworów odpowiednich preparatów. Towarzyszące składniki (zanieczyszczenia) są zwykle usunięte w wyniku tej procedury.

Przykład. Obliczenie masy m [g] Na₂CO₃ którą należy odważyć, by po rozpuszczeniu w ok. 100 ml wody zmiareczkować ją objętością ok. 30 ml HCl o stężeniu ok. 0,1 mol/l przy założeniu, że miareczkowanie przeprowadza się wobec oranżu metylowego jako wskaźnika, tj. miareczkowanie zachodzi wg stechiometrii ($\phi = 2$)



Z proporcji

$$1 \quad - \quad 2$$

$$10^3 \text{ m/M} - C \cdot V$$

(gdzie $M = 105,99$ [g/mol] jest masą molową Na₂CO₃) otrzymujemy

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M}{2000} \quad (5.3)$$

$$= \frac{0,1 \cdot 30 \cdot 106}{2000} \approx 0,16 \text{ g}$$

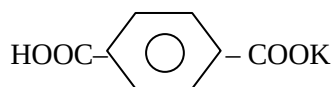
Obliczenia tego rodzaju mają na celu wykonanie miareczkowania objętością roztworu mniejszą od nominalnej pojemności typowej biurety (50 ml).

² Preparat zwany wapnem sodowanym otrzymuje się przez gaszenie wapna palonego (CaO) stężonym roztworem NaOH.

5.3.2. Standaryzacja roztworów HCl i NaOH

Standaryzacja roztworu jest czynnością mającą na celu określenie stężenia reagenta nie spełniającego warunków stawianych wzorcom pierwotnym. I tak, standaryzacja (mianowanie) mocnych kwasów, np. HCl, i mocnych zasad, np. NaOH, stosowanych w miareczkowaniach kwasowo-zasadowych, przeprowadza się względem odpowiednich wzorców pierwotnych. Do wzorców tego typu zalicza się:

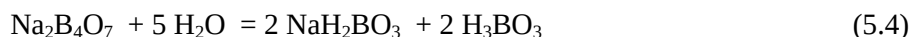
- boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- wodoroftalan potasowy



Boraks jest wzorcem przydatnym do mianowania roztworów mocnych kwasów, np. HCl, natomiast wodoroftalan potasowy stosuje się do mianowania NaOH.

5.3.2.1. Mianowanie HCl względem boraksu

Mianowanie roztworu HCl polega na miareczkowaniu roztworu otrzymanego po rozpuszczeniu dokładnie odważonej porcji boraksu w wodzie, w obecności czerwieni metylowej jako wskaźnika. Rozpuszczenie boraksu w wodzie jest związane z jego rozpadem hydrolitycznym



w wyniku którego tworzy się równomolowa mieszanina kwasu borowego i boranu jednosodowego. Jeśli C_0 moli boraksu znajduje się w 1 l roztworu, to stężenia składników powstających w reakcji (5.4) wynoszą: $2C_0 = 0,02 \text{ mol/l}$ dla NaH_2BO_3 i $2C_0 = 0,02 \text{ mol/l}$ dla H_3BO_3 .

Kwas borowy H_3BO_3 jest kwasem słabym, ze stałymi dysocjacji k_i scharakteryzowanymi wartościami $\text{pk}_1 = 9,22$, $\text{pk}_2 = 12,74$ i $\text{pk}_3 = 13,80$. Ponieważ w roztworze boraksu $[\text{H}_3\text{BO}_3] \cong [\text{H}_2\text{BO}_3^{-1}]$ (wzór 5.4), to $\text{pH} = \text{pk}_1 = \log(K_3^{\text{H}}/K_2^{\text{H}}) = 9,22$, co wynika bezpośrednio z zależności

$$\text{pH} = \text{pk}_1 + \log \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^{-1}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

Ze szczegółowych rozważań przedstawionych w [1] wynika, że przy miareczkowaniu V_0 ml C_0 mol/l roztworu boraksu za pomocą V ml C mol/l HCl, wobec czerwieni metylowej jako wskaźnika:

1° punkt stechiometryczny (równoważnikowy) odpowiada objętości $V=V_r$ dodanego titranta (HCl), odpowiadającej wartości ułamka zmiareczkowania ϕ równej $\phi_r = 2$, gdzie $CV_r = \phi_r C_0 V_0$;

2° najlepsze warunki oznaczania HCl (ϕ_k dostatecznie bliskie 2) istnieją w pobliżu środka $(6,2 + 4,4)/2 = 5,3$ przedziału pH zmiany barwy tego wskaźnika (4,4, 6,2), tj. tam, gdzie czerwień metylowa³ uzyskuje swoją pomarańczową barwę;

3° rozcieńczenie roztworu prowadzi do wzrostu błędów systematycznych.

Do mianowania roztworu HCl stosuje się boraks (cz.d.a.), przekrystalizowany dwukrotnie, wysuszony na powietrzu a następnie przeniesiony do eksykatora, zawierającego otwartą zlewkę z nasyconym roztworem NaBr (lub roztworem nasyconym względem NaCl i sacharozy). Prężność nasyconej pary wodnej nad tym roztworem w temperaturze pokojowej zapewnia warunki, w których hydrat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zachowuje stały skład, tj. nie wilgotnieje ani nie traci wody krystalizacyjnej (dla niskich prężności pary wodnej trwałym hydratami jest kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Próbkę boraksu, odważoną w naczyniu wagowym z dokładnością $\pm 0,1$ mg, należy przenieść ilościowo do kolby stożkowej i rozpuścić w ok. 100 ml wody. W razie trudności z rozpuszczeniem tej soli, roztwór ogrzać i przed miareczkowaniem oziębic. Miareczkować roztworem HCl (ok. 0,1 mol/l), do zmiany barwy czerwieni metylowej na pomarańczową.

Przykład. $m_b = 0,5521$ g boraksu ($M = 381,37$ g/mol) rozpuszczono w ok. 100 ml wody i otrzymany roztwór zmiareczkowano C mol/l HCl wobec czerwieni metylowej jako wskaźnika. Pomarańczową barwę wskaźnika osiągnięto po dodaniu $V_k = 17,07$ ml titranta. Ponieważ pomarańczowa barwa czerwieni metylowej występuje przy $\text{pH}_k = 5,3$, gdzie można założyć, że $\phi_k = \phi_r = 2$ [1], z (4.6) otrzymujemy

$$m'_b = 10^{-3} \cdot C \cdot V_k \cdot M / 2 \quad (5.5)$$

³ Czerwień metylowa stosowana jako wskaźnik w miareczkowaniach alkacymetrycznych jest 0,1% [m/m] roztworem w 60% etanolu.

skąd

$$C = \frac{2000 \cdot m_b}{M \cdot V_k} = 0,1696 \text{ mol/l}$$

5.3.2.2. Mianowanie roztworu HCl względem Na₂CO₃

Równanie krzywej miareczkowania V₀ ml C₀ mol/l Na₂CO₃ za pomocą V ml C mol/l HCl ma postać

$$\phi = \frac{C}{C_0} \cdot \frac{\underline{n} \cdot C_0 + [H^{+1}] - K_w/[H^{+1}]}{C - [H^{+1}] + K_w/[H^{+1}]} \quad (5.6)$$

gdzie $\underline{n}$ jest dane wzorem

$$\underline{n} = (2K_2^H[H^{+1}]^2 + K_1^H[H^{+1}]) / (K_2^H[H^{+1}]^2 + K_1^H[H^{+1}] + 1) \quad (5.7)$$

przy czym $\log K_1^H = 10,1$, $\log K_2^H = 16,4$.

Podane w tablicy 5.1 wartości ϕ_k , określone dla pH = pH_k charakterystycznych dla wskaźników: fenoloftaleiny, czerwieni metylowej, wskaźnika "5,1" i oranżu metylowego, wskazują, że stosunkowo korzystne warunki oznaczenia (ϕ_k bliskie 1 lub 2) istnieją dla pH_k ≈ 8,0 i pH_k ≈ 4,4, a więc przy pH odpowiadających fenoloftaleinie (zanik fioletowej barwy) oraz oranżowi metylowemu (pierwsza zmiana barwy z żółtej na żółtopomarańczową).

Tablica 5.1

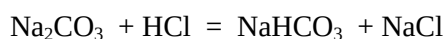
Wartości ϕ_k dla kilku charakterystycznych wartości pH = pH_k, obliczone z równania (5.6) dla C₀ = 0,01 mol/l Na₂CO₃ i C = 0,1 mol/l HCl

pH _k	10,0	8,0	6,2	5,3	5,1	4,4	3,8	3,1
ϕ_k	0,5469	1,0116	1,5556	1,9097	1,9416	1,9923	2,0159	2,0954

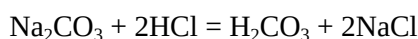
Powyższe wyniki otrzymano przy założeniu, że węglan nie opuszcza układu jako CO₂ (rozpuszczalność CO₂ w kwaśnych roztworach wodnych, określona stężeniem niezdisocjowanych cząsteczek tego kwasu, jest ograniczona i zależy od ciśnienia p(CO₂) [atm] ditlenku węgla nad powierzchnią roztworu; wynosi ona [H₂CO₃] = 3,43·10⁻³·p(CO₂) w temp. pokojowej, w warunkach równowagowych.

Tym niemniej, CO_2 łatwo tworzy stan przesycony w umiarkowanie kwaśnych roztworach, w których występuje w postaci form: H_2CO_3 , HCO_3^{-1} i CO_3^{-2} ; CO_2 można odpędzić przez ogrzanie roztworu. Należy dodać, że rozpuszczalność CO_2 w wodzie maleje ze wzrostem temperatury. Niekiedy dla uzyskania wyraźniejszej zmiany barwy, roztwór zmiareczkowany w temperaturze pokojowej ogrzewa się do wrzenia, by odpędzić nadmiar CO_2 i po ostudzeniu domiareczkuje w razie potrzeby. Zaleca się także energiczne mieszanie roztworu w pobliżu punktu końcowego.

W warunkach całkowitego zaniku barwy fenolftaleiny, rejestruje się przejście węglanu w wodorowęglan



natomiast ukazanie się barwy pomarańczowej na tle barwy żółtej oranżu metyloвого wiąże się z przemianą



Wykonanie mianowania

Odważkę węglanu sodowego, określoną z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przygotowuje się z Na_2CO_3 (cz.d.a.), wyprażonego w temperaturze 270°C do stałej masy (odpędzenie wody krystalizacyjnej i przeprowadzenie wodorowęglanu w węglan, $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Po ilościowym przeniesieniu odważki z naczynka wagowego do kolby stożkowej (obj. 300 ml) i rozcieńczeniu wodą do ok. 100 ml, dodaje się 2-3 krople oranżu metylowego i miareczkuje do pierwszej zmiany barwy roztworu.

Przy użyciu czerwieni metylowej jako wskaźnika, po zmiareczkowaniu do pierwszej zmiany barwy należy roztwór ogrzać do wrzenia. Ostudzić roztwór i w razie potrzeby (gdy barwa wskaźnika wróciła do żółtej), domiareczkować do pierwszej zauważalnej zmiany barwy.

Przykład. Do zmiareczkowania ok.100 ml roztworu, otrzymanego po rozpuszczeniu 0,1528 g Na_2CO_3 w wodzie, zużyto 26,75 ml C mol/l HCl, stosując oranż metylowy jako wskaźnik (pierwsza zauważalna zmiana barwy). Ze wzoru (4.6) dla $\phi_k = \phi_r = 2$ obliczamy

$$C = \frac{2000 \cdot 0,1528}{105,99 \cdot 26,75} = 0,1078 \text{ mol/l}$$

5.3.2.3. Mianowanie roztworu NaOH względem wodoroftalanu potasu

W [1] rozważano przydatność różnych wskaźników w aspektach (a) zmiany barw tych wskaźników i (b) rozcieńczeń titranda dla przypadku miareczkowania wodoroftalanu potasowego za pomocą $C = 0,1$ mol/l roztworu NaOH. Otrzymane tam dane pozwalają polecić następujące wskaźniki: czerwień fenolową (zmiana barwy z czerwionopomarańczowej do czerwonej), czerwień krezolową (barwa pomarańczowa) i fenoloftaleinę (ukazanie się zabarwienia fioletowego).

Przykład. $m_k = 0,2894$ g wodoroftalanu potasowego ($M_k = 204,229$ g/mol) rozpuszczono w ok. 100 ml wody i otrzymany roztwór miareczkowano C mol/l NaOH wobec czerwieni krezolowej jako wskaźnika. Obliczmy C przy założeniu, że barwę pomarańczową roztworu osiągnięto po dodaniu $V_k = 15,68$ ml tego titranta.

Ukazanie się fioletowej barwy roztworu zawierającego fenoloftaleinę zachodzi przy $pH_k = 8,0$, gdzie podstawienie $\phi_k = \phi_r = 1$ jest uzasadnione [1]. Z (4.6) otrzymujemy

$$C = \frac{1000 \cdot m_k}{M_k \cdot V_k} = 0,09318 \text{ mol/l}$$

Wykonanie mianowania

W naczynku wagowym odważyć z dokładnością $\pm 0,1$ mg próbkę wodoroftalanu potasu i po ilościowym przeniesieniu do kolby stożkowej rozpuścić w ok. 100 ml wody nie zawierającej CO_2 . Po dodaniu 2-3 kropli fenoloftaleiny, miareczkować roztworem NaOH do lekko różowego zabarwienia, utrzymującego się w ciągu 15 s.

5.3.2.4. Mianowanie roztworu NaOH względem mianowanego roztworu HCl

Z danych w tablicy 5.2 wynika, że najkorzystniejsze warunki oznaczenia (najniższą wartość δ) zapewnia „wskaźnik 5,1” (moment zaniku barwy), fenoloftaleina (ukazanie się fioletowej barwy), czerwień metylową (barwa pomarańczowa lub moment zaniku barwy pomarańczowej na tle barwy żółtej). Dodatkową, b. ważną

okolicznością przemawiającą za stosowaniem „wskaźnika 5,1” w tym miareczkowaniu jest wyraźna zmiana barwy – od czerwonej do zielonej, przedzielona bra-

kiem barwy (przy $\text{pH} = 5,1$). Nieco gorsze warunki analizy zapewnia oranż metylowy (zanik barwy pomarańczowej na tle barwy żółtej). Jeśli jednak roztwór NaOH zawiera węglany (rozpuszczony CO_2), a miareczkowanie przeprowadza się wobec fenoloftaleiny, to uzyskuje się wyniki zawyżone⁴.

Wykonanie mianowania

Odmierzyć V_0 (20 lub 25) ml zmianowanego kwasu solnego (C_0 mol/l) do kolby stożkowej, rozcieńczyć wodą do około 100 ml, dodać 2-3 krople czerwieni metylowej i miareczkować roztworem NaOH (o stężeniu C [mol/l]) do momentu pojawienia się żółtego zabarwienia (bez domieszki barwy pomarańczowej). Jeśli V_k jest objętością [ml] zużytego NaOH, to C oblicza się ze wzoru

$$C = C_0 \cdot V_0 / V_k \cdot w \quad (5.8)$$

gdzie $w = V_f / V_0$. Zmianowane roztwory NaOH i HCl można zastosować do miareczkowania składników o właściwościach kwasowo-zasadowych.

Tablica 5.2

Wartości $\phi = \phi_k$ i $\delta = \delta_k$ obliczone ze wzoru (4.15) dla miareczkowania $V_0 = 100$ ml $C_0 = 0,01$ mol/l HCl za pomocą $C = 0,1$ mol/l NaOH w punktach końcowych (k) określonych wartościami pH_k

Wskaźnik	pH_k	ϕ_k	δ [%] wzór (4.11)
oranż metylowy	3,1	0,9127	-8,73
	3,8	0,9825	-1,75
	4,4	0,9956	-0,44
„wskaźnik 5,1”	5,1	0,9991	-0,09
czerwień metylowa	5,3	0,99945	-0,055
	6,2	0,99993	-0,007
fenoloftaleina	8,0	1,00012	0,0012
	9,8	1,0069	0,69

⁴ Por. T. Michałowski, *J.Chem.Educ.*, **65** (1988) 181.
124

5.4. Miareczkowanie alkacymetryczne

5.4.1. Oznaczanie wodorotlenku sodu

Krzywa miareczkowania C_0 mol/l NaOH za pomocą C mol/l HCl (titrant) jest określona wzorem

$$\phi = \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C_0 + [H^{+1}] - K_w/[H^{+1}]}{C - [H^{+1}] + K_w/[H^{+1}]}$$

z analizy którego wynika, że do oznaczania NaOH można zastosować wskaźniki wyszczególnione w tablicy 5.2. W szczególności, przy zastosowaniu fenoloftaleiny wybiera się moment zaniku barwy fioletowej jako punkt końcowy. Postępując podobnie jak w p. 5.3.2.4, oblicza się masę NaOH

Otrzymaną próbkę rozcieńczyć wodą do kreski w kolbie miarowej o pojemności $V_f = 100$ ml. Po wymieszaniu pobrać V_0 (20 lub 25) ml roztworu do kolby stożkowej, rozcieńczyć wodą do ok. 100 ml i miareczkować roztworem HCl wobec czerwieni metylowej jako wskaźnika do pierwszej zmiany barwy. Masa m [g] NaOH w próbce wynosi

$$m = 0,040 \cdot C \cdot V_k \cdot w$$

gdzie V_k [ml] jest objętością C mol/l roztworu NaOH zużytego na zmiareczkowanie V_0 ml próbki, $w = V_f/V_0$.

5.4.2. Oznaczanie kwasu solnego

Otrzymaną próbkę roztworu HCl rozcieńczyć w kolbie miarowej ($V_f = 100$ ml) do kreski, skąd – po wymieszaniu zawartości – pobrać porcję V_0 (20 lub 25) ml roztworu, rozcieńczyć ją wodą do ok. 100 ml i miareczkować C mol/l NaOH jak przy wyznaczaniu miana NaOH. Masę m [g] kwasu solnego oblicza się ze wzoru

$$m = 0,03646 \cdot C \cdot V_k \cdot w$$

gdzie V_k jest objętością [ml] C mol/l roztworu NaOH zużytego na zmiareczkowanie HCl, $w = V_f/V_0$.

5.4.3. Oznaczanie kwasu octowego

Krzywa miareczkowania $C_0 = 0,01$ mol/l kwasu octowego ($pK_1 = 4,65$) za pomocą C mol/l NaOH jest określona wzorem

$$\phi = \frac{C}{C_0} \cdot \frac{(1-\alpha)C_0 - [H^{+1}] + K_w/[H^{+1}]}{C + [H^{+1}] - K_w/[H^{+1}]}$$

gdzie $1-\alpha = 1/([H^{+1}]/K_1 + 1)$. Dla $C_0 = 0,01$ i $C = 0,1$ otrzymujemy stąd dane liczbowe przedstawione w tablicy 5.3. Z wyszczególnionych tam wskaźników, najbardziej przydatną jest fenoloftaleina, gdyż odpowiada jej najniższa wartość δ . Wartości $\phi = \phi_r = 1,0000$ (tj. $\delta = 0$) odpowiada tu wartość ⁵

$$pH = pH_r = 0,5 \cdot pK_w + 0,5 \cdot \log K_1^H - 0,5 \cdot \log((C_0+C)/(C_0C)) = 8,30$$

Tablica 5.3

Wartości $\phi = \phi_k$ i $|\delta| = |\delta_k|$ obliczone ze wzoru (4.15) dla miareczkowania $C_0 = 0,01$ mol/l HCl za pomocą $C = 0,1$ mol/l NaOH w punktach końcowych (k) określonych wartościami pH_k

Wskaźnik	pH_k	ϕ_k	$ \delta $ [%] wzór (4.11)
oranż metylowy	3,8	0,1077	b. duże
	4,4	0,3559	b. duże
„wskaźnik 5,1”	5,1	0,7374	b. duże
fenoloftaleina	8,0	0,9997	-0,03
	9,8	1,0069	0,69

równa pH dla octanu sodu o stężeniu $C_0C/(C_0+C)$; wartość ta przypada na zakres pH zmiany (natężenia) barwy fenoloftaleiny (8,0 – 10,0).

Wykonanie oznaczenia

Otrzymaną próbkę rozcieńczyć wodą (nie zawierającą CO_2) do $V_f = 100$ ml, wymieszać, pobrać V_0 (20 lub 25) ml roztworu, dodać 2-3 krople fenoloftaleiny

⁵ Zauważmy, że $C_0V_0/(V_0+V) = C_0C/(C_0+C)$ dla $V = V_r$ spełniającego zależność $CV_r = C_0V_0$.

i miareczkować roztworem NaOH do pojawienia się bladoróżowego zabarwienia, utrzymującego się co najmniej przez 15 s. Masę kwasu octowego oblicza się ze wzoru

$$m = 0,06003 \cdot C \cdot V_k \cdot w$$

gdzie V_k jest objętością [ml] C mol/l zużytego roztworu NaOH, $w = V_f/V_0$.

5.4.4. Oznaczenie węglanu sodu

Otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej na $V_f = 100$ ml, wymieszać, pobrać pipetą V_0 (20 lub 25) ml roztworu i miareczkować tak, jak opisano przy nastawianiu miana roztworu HCl na odważkę sody. Masę m [g] Na_2CO_3 oblicza się (a) ze wzoru

$$m = 0,106 \cdot C \cdot V_{k1} \cdot w$$

w przypadku miareczkowania wobec fenoloftaleiny (moment zaniku barwy fioletowej) lub (b) ze wzoru

$$m = 0,053 \cdot C \cdot V_{k2} \cdot w$$

w przypadku miareczkowania wobec oranżu metylowego (moment ukazania się barwy pomarańczowej na tle barwy żółtej); V_{k1} i V_{k2} są objętościami [ml] C mol/l HCl zużytego na zmiareczkownie w każdym z ww. przypadków, $w = V_f/V_0$. W analizie tej możliwe jest zastosowanie, kolejno, obu ww. wskaźników, gdyż odbarwiona (przy $\text{pH} < 8$) fenoloftaleina nie przeszkadza oznaczeniu za pomocą oranżu metylowego. Należy zauważyć, że $V_{k2} \cong 2 \cdot V_{k1}$.

Rozdział 6

Redoksometria

6.1. Uwagi ogólne

Każde miareczkowanie związane z wymianą elektronów określa się jako miareczkowanie redoksowe (redukująco-utleniające).

Równowagi redoksowe obejmują składniki biorące udział także w reakcjach kwasowo-zasadowych, kompleksowania lub strąceniowych; reakcje te są określone odpowiednimi stałymi równowagi¹. Ten termodynamiczny obraz należy koniecznie uzupełnić danymi kinetycznymi, nakładającymi pewne ograniczenia na opis rozważanego układu. Na przykład, MnO_4^{-1} i H_2O tworzą układ metastabilny², bowiem reakcja



możliwa z termodynamicznego punktu widzenia, nie przebiega ze względu na uwarunkowania kinetyczne [1].

Kinetyka odgrywa w reakcjach redoks pierwszorzędą rolę. Dla przezwyciężenia efektów kinetycznych, niektóre oznaczenia, np. miareczkowanie kwasu szczawowego nadmanganianem potasu w środowisku kwaśnym, wykonuje się w podwyższonej temperaturze.

W wielu przypadkach, oznaczany składnik przeprowadza się wstępnie w formę, w jakiej będzie miareczkowany, np. Fe^{+3} przekształca się w Fe^{+2} przed miareczkowaniem manganometrycznym, a Fe^{+2} w Fe^{+3} – przed miareczkowaniem jodometrycznym. Warunkiem powodzenia analizy jest w tym przypadku wymóg, by nadmiar substancji użytej do wstępnej redukcji lub utlenienia został usunięty z roztworu przed miareczkowaniem: przez jego odpędzenie (np. Br_2) lub rozłożenie (np. H_2O_2) połączone z odpędzeniem produktu (tu: O_2). Stosuje się też utlenianie stężonym kwasem nadchlorowym (HClO_4), który traci swe właściwości utleniające po rozcieńczeniu (uwaga: stężony HClO_4 jest wybuchowy!).

Jako reduktory stosuje się odpowiednie metale lub ich amalgamaty, rzadziej H_2S i SO_2 ; nadmiar tych ostatnich usuwa się przez wygotowanie. Przy manganometrycznym oznaczaniu Fe^{+3} jako reduktor stosuje się SnCl_2 .

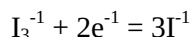
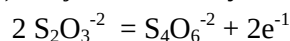
¹ Ilościowy opis układów redoksowych wymaga zastosowania bilansów: elektronowego, ładunkowego i stężeńowych, wraz z układem równań określających odpowiednie stałe równowagi.

² Z tego względu, H_2O nie wchodzi w skład odnośnego bilansu elektronowego [1].

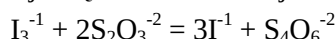
Substancje towarzyszące składnikowi oznaczanemu i przeszkadzające w analizie przeprowadza się w osady lub rozpuszczalne kompleksy. Warunki analizy modyfikuje się przez właściwy dobór pH roztworu.

To, które substancje mogą ze sobą reagować, jaki będzie kierunek reakcji redoks oraz to, jakie produkty reakcji mogą się tworzyć z określonymi wydajnościami – można przewidzieć na podstawie szczegółowej analizy termodynamicznej (równowagowej) danego układu [1].

Redoksometria obejmuje metody oparte na reakcjach utleniania-redukcji. Reagent utleniający zawarty w titracie służy do oznaczania substancji o charakterze redukującym. Rzadziej stosowane są (ze względu na mniejszą trwałość titrantów) reduktory dla oznaczeń utleniaczy. Trwałym reduktorem jest m.in. tiosiarczan sodowy ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), stosowany w jodometrii. W trakcie utleniania, forma zredukowana (reduktor, np. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) dostarcza elektrony, które są pobierane przez formę utleniającą (utleniacz, np. I_3^{-1}), co jakościowo wyraża się równaniami reakcji:



z połączenia których otrzymuje się równanie reakcji



będące podstawą stosownych obliczeń stechiometrycznych.

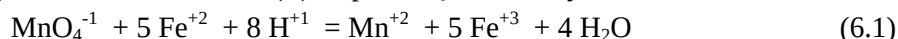
Nazwy metod miareczkowania redoksometrycznego pochodzą zazwyczaj od nazw titrantów; np. w manganometrii titrantem jest roztwór KMnO_4 , w bromianometrii – roztwór KBrO_3 , w cerometrii – roztwór $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ w kwasie siarkowym. Wyjątkiem jest m.in. jodometria, w której titrantem jest roztwór tiosiarczanu sodu.

W niniejszym podręczniku ograniczymy się do zaprezentowania dwóch działów analizy miareczkowej redoks: manganometrii i jodometrii.

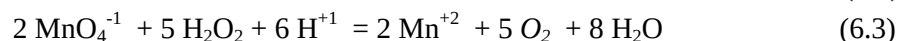
6.2. Manganometria

6.2.1. Zasada metody

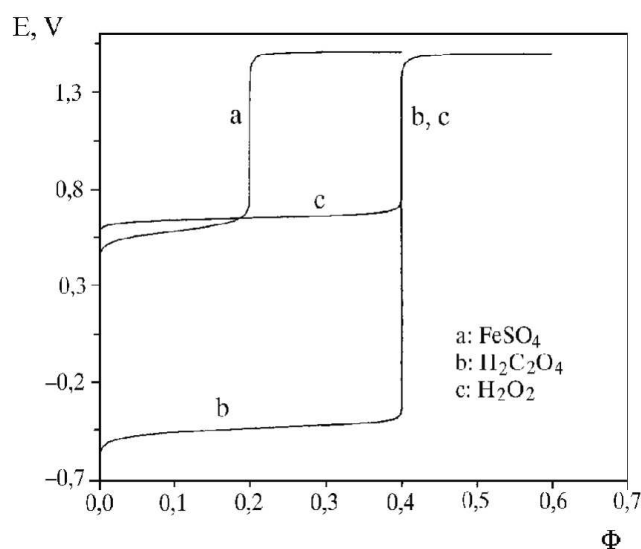
Oznaczanie analitów przez miareczkowanie wzorcowym roztworem nadmanganianu potasu (KMnO_4) nazywa się manganometrią (poprawniej: nadmanganianometrią). W środowisku kwaśnym, MnO_4^{-1} działa jako czynnik silnie utleniający. Na przykład, utlenianie żelaza(II) za pomocą MnO_4^{-1} wyraża równanie



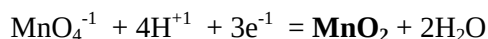
a reakcje z kwasem szczawiowym ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) i wodą utlenioną (H_2O_2) mają postać:



W szczególności, z (6.1) wynika, że x mmoli MnO_4^{-1} zużywa stosunkowo dużo, bo aż 8x mmoli jonów H^{+1} . Roztwór zawierający jony Fe^{+2} miareczkowane titrantem zawierającym MnO_4^{-1} należy zatem uprzednio zbuforować odpowiednio dużym nadmiarem kwasu; do tego celu stosuje się zazwyczaj H_2SO_4 . Część protonów zużytych w reakcjach (6.2) i (6.3) pochodzi odpowiednio z $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i H_2O_2 . To zakwaszenie środowiska reakcji kwasem siarkowym zapewnia redukcję jonu MnO_4^{-1} do Mn^{+2} , zapobiegając tym samym możliwej zmianie stechiometrii reakcji w trakcie miareczkowania, uniemożliwiającej dokonanie stosownych obliczeń; np. w niedostatecznie kwaśnym środowisku redukcja MnO_4^{-1} zachodzi z utworzeniem brunatnego osadu ditlenku manganu



Rys.6.1. Krzywe miareczkowania 0,01 mol/l roztworu (a) FeSO_4 , (b) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, (c) H_2O_2 za pomocą 0,02 mol/l KMnO_4 w środowisku 1 mol/l H_2SO_4



a nie wg podstawowego schematu



reprezentowanego w równaniach (6.1) – (6.3).

Na rys.6.1 przedstawiono krzywe miareczkowania $V_0 = 100$ ml $C_0 = 0,01$ mol/l roztworu X za pomocą V ml $C = 0,02$ mol/l KMnO_4 , gdzie $X = \text{Fe}^{+2}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 . Przebieg tych krzywych wskazuje skok wartości potencjału E w punktach miareczkowania odpowiadających wartościom ułamka zmiareczkowania:

$$\phi_r = 0,2 \text{ dla układu } (\text{Fe}^{+2}, \text{MnO}_4^{-1});$$

$$\phi_r = 0,4 \text{ dla układów: } (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{MnO}_4^{-1}) \text{ i } (\text{H}_2\text{O}_2, \text{MnO}_4^{-1}).$$

Roztwory nadmanganianu mają zabarwienie fioletowe, widoczne przy

$$[\text{MnO}_4^{-1}] > 10^{-5} \text{ [mol/l]} \quad (6.4)$$

Przed osiągnięciem skoku na odpowiedniej krzywej miareczkowania stężenie jonów MnO_4^{-1} jest jednak znacznie mniejsze od określonego nierównością (6.4) i zabarwienie pochodzące od tych jonów jest wtedy niewidoczne.

6.2.2. Przygotowanie roztworu KMnO_4

Do miareczkowań manganometrycznych sporządza się zwykle roztwór KMnO_4 o stężeniu molowym wynoszącym ok. 0,02 mol/l. Aby sporządzić 1 litr 0,02 mol/l roztworu KMnO_4 , należy odważyć na wadze technicznej ok. 3,2 g (ok. 1/50 mola) KMnO_4 (cz.d.a.) i rozpuścić go w 1 l wody. Dokładniejsze ważenie nie jest celowe, gdyż preparaty handlowe nadmanganianu potasu są nieco zanieczyszczone ditlenkiem manganu (MnO_2), a ponadto MnO_4^{-1} , utleniając cząstki organiczne (mikroorganizmy) pochodzące ze zbiornika z wodą destylowaną, redukuje się do MnO_2 (odczyn roztworu KMnO_4 jest zbliżony do obojętnego). Sporządzony roztwór należy przelać do ciemnej butelki i pozostawić na okres ok. 2 tygodni; po tym czasie stężenie KMnO_4 w roztworze ustala się. Etap przygotowania roztworu KMnO_4 można przyspieszyć przez zagotowanie go i utrzymanie przez godzinę w stanie łagodnego wrzenia. Po ostudzeniu, roztwór należy przelać do ciemnej butelki i po 2-3 dniach przesączyć go przez sączonek szklany G-4 (nie sączyć przez sączonek z bibuły!). Roztwór nadmanganianu należy chronić przed zetknięciem z substancjami organicznymi. Otrzymany roztwór przelać do czystej, suchej butelki z ciemnego szkła; roztwór ten ulega powolnemu rozkładowi pod wpływem światła. Odpowiednio przechowywany jest jednak trwały, tj. nie zmienia swego stężenia.

6.2.3. Mianowanie roztworu KMnO_4 za pomocą szczawianu sodowego

Mianowanie roztworu KMnO_4 polega na reakcji (6.2) między MnO_4^{-1} a kwasem szczawiovym, w obecności kwasu siarkowego(VI). Początkowo reakcja ta przebiega powoli, co objawia się powolnym odbarwianiem roztworu po dodaniu pierwszych kropli titranta. Katalizują ją jony Mn^{+2} , powstające w wyniku reakcji (6.2);

po ich wytworzeniu się szybkość reakcji wzrasta. Dla przyspieszenia reakcji, w fazie początkowej miareczkowanie prowadzi się na gorąco.

Do mianowania roztworu nadmanganianu potasu stosuje się bezwodny szczawian sodu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (cz.d.a.). Preparat ten, wysuszony do stałej masy w temperaturze $105\pm 110^\circ\text{C}$, stanowi wzorzec pierwotny dla roztworu KMnO_4 .

Przykład. Obliczenie przybliżonej masy m [g] szczawianu sodu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M = 134,00$ g/mol), na zmiareczkowanie którego w środowisku kwaśnym zużyje się $V = 30$ ml $C = 0,02$ mol/l roztworu KMnO_4 .

Z proporcji określonej na podstawie równania (6.2)

$$\begin{array}{ccc} 5 & - & 2 \\ 10^3 \cdot m/M & - & C \cdot V \end{array}$$

otrzymujemy

$$m = \frac{5 \cdot C \cdot V \cdot M}{2 \cdot 1000} = \frac{5 \cdot 0,02 \cdot 30 \cdot 134}{2000} \approx 0,2 \text{ g} \quad (6.5)$$

6.2.3.1. Wykonanie mianowania roztworu KMnO_4

Ok. 0,2 g szczawianu sodu, odważonego z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przenieść ilościowo do kolbki stożkowej, rozpuścić w ok. 100 ml wody, dodać 10 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) (1:4) i ogrzać do temperatury ok. 70°C . W trakcie miareczkowania temperatura nie powinna być niższa od 60°C (w razie konieczności roztwór należy ogrzać). Pod koniec miareczkowania, roztwór KMnO_4 dodawać kroplami aż do wystąpienia słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 30 s.

Przykład. Do zmiareczkowania odważki 0,2138 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ rozpuszczonej w ok. 100 ml wody zakwaszonej kwasem siarkowym(VI) zużyto $V = V_k = 33,05$ ml C mol/l KMnO_4 . Wartość C oblicza się korzystając z przekształconej postaci wzoru (6.5), skąd znajdujemy

$$C = \frac{2000 \cdot 0,2138}{5 \cdot 33,05 \cdot 134,00} = 0,01931 \text{ mol/l}$$

Do zmiareczkowania KMnO_4 stosuje się także $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126,07$ g/mol) jako wzorzec pierwotny. Stężenie C [mol/l] KMnO_4 oblicza się wówczas ze wzoru

$$C = \frac{2000 \cdot m}{5 \cdot V_k \cdot 126,07} = 3,173 \cdot \frac{m}{V_k} \quad (6.6)$$

będącego adaptacją zależności (6.5), przy czym: m – masa [g] odważki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, V_k – objętość [ml] roztworu KMnO_4 zużytego do zmiareczkowania tej odważki.

6.2.4. Przykłady oznaczeń

6.2.4.1. Oznaczanie kwasu szczawowego

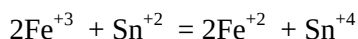
Próbkę roztworu kwasu szczawowego, zawartą w kolbie miarowej $V_f = 100$ ml, uzupełnić wodą do kreski i po dokładnym wymieszaniu pobrać do oznaczenia pipetą V_0 (20 lub 25) ml otrzymanego roztworu. Zasada oznaczenia i przepis analityczny są takie same jak przy mianowaniu roztworu KMnO_4 na szczawian sodu. Masę m [g] kwasu szczawowego w próbce pierwotnej oblicza się ze wzoru

$$m = \frac{C \cdot V_k \cdot 90,04}{400} \cdot w = 0,2251 \cdot C \cdot V_k \cdot w \quad (6.7)$$

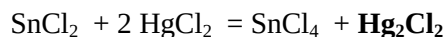
gdzie V_k jest objętością mianowanego, C mol/l roztworu KMnO_4 , zużytego na zmiareczkowanie kwasu szczawowego, zawartego w V_0 ml miareczkowanego roztworu, $w = V_f/V_0$ (wzór 1.3). Należy zwrócić uwagę, że w obliczeniach określono tu masę molową dla $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M = 90,04$ g/mol), a nie dla $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jak w poprzednim przykładzie.

6.2.4.2. Oznaczanie żelaza(III)

Manganometryczne oznaczanie żelaza metodą Zimmermanna-Reinhardta polega na utlenieniu Fe^{+2} do Fe^{+3} w środowisku kwaśnym (reakcja 6.1). Właściwe oznaczenie poprzedza redukcja Fe^{+3} do Fe^{+2} za pomocą SnCl_2 dodanego w niewielkim nadmiarze



Reakcji tej towarzyszy odbarwienie roztworu (roztwory Fe^{+3} są żółte, a Fe^{+2} , Sn^{+2} i Sn^{+4} – bezbarwne). Nadmiar Sn^{+2} usuwa się następnie dodatkiem roztworu HgCl_2 , który utleniając Sn^{+2} do Sn^{+4} redukuje się do trudno rozpuszczalnego Hg_2Cl_2



W układzie znajdują się jony Cl^{-1} , podlegające powolnemu utlenieniu do Cl_2

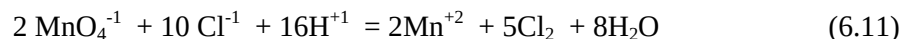


$$E = 1,33 + 0,0591/2 \cdot \log\{[\text{Cl}_2]/[\text{Cl}^{-1}]^2\} \quad (6.9)$$

przy dostatecznie wysokim potencjale redoks E układu. W obecności jonów MnO_4^{-1} , w środowisku kwaśnym przy potencjale

$$E = 1,51 + \frac{0,0591}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^{-1}][\text{H}^{+1}]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} \quad (6.10)$$

przewyższającym potencjał E wyrażony wzorem (6.9), reakcja



zachodzi z niewielką szybkością, uwarunkowaną względami kinetycznymi. Wydzielanie gazu (tu: Cl_2) wymaga bowiem dodatkowej pracy³, która może być wykonana przy odpowiednio dużej różnicy potencjałów (nad napięciu) między obu układami redokсовymi, określonymi przez zależności (6.10) i (6.9). Celowe jest zatem zmniejszenie tej różnicy, co osiąga się przez dodatek jonów Mn^{+2} ; wzrost $[\text{Mn}^{+2}]$ obniża bowiem wartość ułamka pod logarytmem wyrażenia (6.10) – a zatem i potencjał utleniający E jonów MnO_4^{-1} – do poziomu, przy którym reakcja (6.11) praktycznie nie zachodzi, ale zachodzi ilościowo reakcja (6.1), również w obecności kwasu fosforowego.

Żółta barwa roztworu, pochodząca od jonów Fe^{+3} powstających w trakcie dodawania KMnO_4 , zakłóca detekcję różowej barwy pochodzącej od nadmiaru KMnO_4 w punkcie końcowym miareczkowania. Zapobiega temu dodatek kwasu fosforowego, wiążącego jony Fe^{+3} w bezbarwne, rozpuszczalne kompleksy, zwłaszcza $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^{-1}$.

Oba powyższe cele, tj. znaczne spowolnienie procesu utleniania jonów Cl^{-1} i odbarwienie roztworu, osiąga się przez dodanie do roztworu analizowanego tzw. mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

Mianowany roztwór KMnO_4 , o stężeniu $C = 0,02 \text{ mol/l}$;

Roztwór HCl (1:1) (v/v);

³ Czyli pracy objętościowej, związanej z utworzeniem banieczek gazu wewnątrz roztworu.

Roztwór SnCl_2 ; 15 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w roztworze HCl (1:1) i uzupełnić tym kwasem do 100 ml;

Roztwór HgCl_2 , 5% (m/m);

Roztwór Zimmermanna-Reinhardta. W zlewce 1 l rozpuścić 50 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w 250 ml wody. Do tego roztworu wprowadzić, kolejno, 400 ml (uprzednio sporządzonego i ostudzonego) roztworu H_2SO_4 1:4 (m/m) i dokładnie mieszając, 100 ml stężonego (1,7 g/ml) H_3PO_4 .

Otrzymaną próbkę rozcieńczyć do $V_f = 100$ ml w kolbie miarowej i dokładnie wymieszać. Pobrać pipetą V_0 (20 lub 25) ml roztworu, dodać 10 ml roztworu HCl , ogrzać prawie do wrzenia i mieszając dodawać powoli (kroplami) roztwór SnCl_2 aż do zaniku żółtego zabarwienia roztworu (pochodzącego od Fe^{+3}) i – dodatkowo – jeszcze jedną kroplę nadmiaru SnCl_2 . Ostudzić roztwór, a następnie szybko wprowadzić 10 ml roztworu HgCl_2 . Wytrącony osad kalomelu powinien być biały, z jedwabistym połyskiem⁴. Z kolei, do zlewki o pojemności 600 ml należy wprowadzić ok. 300 ml świeżo destylowanej wody, dodać 25 ml mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta, a następnie do tak przygotowanego roztworu należy przenieść ilościowo otrzymaną uprzednio mieszaninę (z osadem Hg_2Cl_2) i spłukać pozostałość wygotowaną i ostudzoną wodą. Połączoną mieszaninę miareczkuje się roztworem KMnO_4 , w temperaturze pokojowej, aż do momentu uzyskania lekko różowego zabarwienia roztworu. Masę m [g] żelaza(III) w próbce pierwotnej oblicza się ze wzoru

$$m = \frac{C \cdot V_k \cdot 55,85}{200} \cdot w = 0,2792 \cdot C \cdot V_k \cdot w \quad (6.7)$$

gdzie V_k jest objętością mianowanego, C mol/l roztworu KMnO_4 zużytego na miareczkowanie żelaza, zawartego w V_0 ml miareczkowanego roztworu, $w = V_f/V_0$ (wzór 1.3).

6.3. Jodometria

6.3.1. Zasada metody

⁴ Nadmiar Sn(II) należy przekształcić w Sn(IV) , gdyż Sn(II) reagowałby w dalszym ciągu analizy z MnO_4^{-1} , zawyżając wyniki. Przy większym nadmiarze wprowadzonego SnCl_2 powstaje natomiast zbyt duża ilość osadu Hg_2Cl_2 , który w wyniku dysproporcjonacji tworzy metaliczną rtęć $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, co powoduje, że wytworzony osad jest szary. Ponieważ rtęć może reagować z MnO_4^{-1} , próbę należy powtórzyć.

Miareczkowanie jodometryczne opiera się zasadniczo na miareczkowaniu jodu (I_2), utworzonego w wyniku utlenienia jonów jodkowych (I^-), roztworem tiosiarczanu sodu ($Na_2S_2O_3$) jako titrantem. Na przykład, jod utworzony w reakcji jonów Cu^{+2} z roztworem jodków (KI) dodanym w nadmiarze odmiareczkowuje się 0,1 mol/l roztworem $Na_2S_2O_3$, w obecności skrobi jako wskaźnika.

Jod jest słabo rozpuszczalny w wodzie destylowanej (0,029 g I_2 w 100 g H_2O w 20 °C). Rozpuszczalność I_2 wzrasta jednak znacznie w wodnych roztworach KI lub HI. Okoliczność ta jest spowodowana tworzeniem się rozpuszczalnego jonu kompleksowego I_3^{-1}



Redukcję jodu tiosiarczanem wyrażają równania reakcji:



w których tworzą się jony tetratationianowe ($S_4O_6^{-2}$).

Odmianą jodometrii jest miareczkowanie wzorcowym roztworem jodu w KI.

6.3.2. Sporządzenie roztworu tiosiarczanu sodu

W celu sporządzenia 1 litra roztworu tiosiarczanu sodu należy odważyć na wadze technicznej ⁵ ok. 25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (cz.d.a.) i rozpuścić w 1 litrze świeżo wygotowanej i ostudzonej wody; do roztworu dodaje się ok. 0,1 g Na_2CO_3 , aby podwyższyć pH roztworu. Roztwór tiosiarczanu przelać do ciemnej butelki i mianować po kilkudniowym odstaniu. Do mianowania tiosiarczanu stosuje się sublimowany jod lub silne utleniacze, np. dichromian potasu, jodan potasu lub bromian potasu, które w reakcji z jodkiem potasu wydzielają równoważną ilość jodu. Miano tiosiarczanu można nastawić także na zmianowany roztwór nadmanganianu potasu lub odważkę sublimowanego jodu (I_2).

6.3.2.1. Uwagi

W środowisku kwaśnym, tiosiarczan ulega powolnemu rozkładowi (dysproporcjonacji) do siarki i siarczynów, wg reakcji:



⁵ Tiosiarczan sodu nie jest wzorcem pierwotnym.

Ponieważ oznaczenia jodometryczne przeprowadza się w środowisku kwaśnym, reakcja (6.15) zachodzi wtedy, gdy roztwór tiosiarczanu dozuje się z biurety szybko, dużymi porcjami. Lokalny nadmiar tiosiarczanu w stosunku do jodu sprzyja więc zajściu reakcji ubocznej (6.15), w wyniku czego ilość tiosiarczanu zużyta na nominalne zmiareczkowanie jodu jest zbyt duża. Tiosiarczan należy więc dozować kroplami, stale mieszając.

Roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ulega rozkładowi pod wpływem bakterii siarkowych; ich działaniu zapobiega m.in. obecność chloroformu (0,5 g/l).

6.3.3. Mianowanie tiosiarczanu sodu

6.3.3.1. Mianowanie tiosiarczanu sodu względem jodanu potasu

Zasada oznaczenia polega na utlenieniu jonów jodkowych do jodu przez ściśle określoną ilość jodanu potasu w kwaśnym środowisku, w reakcji



W obecności nadmiaru jonów wodorowych i jonów jodkowych, reakcja ta zachodzi szybko i ilościowo. Wydzielony jod, w ilości równoważnej wprowadzonemu jodanowi, odmiareczkuje się roztworem tiosiarczanu.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

KIO_3 (cz.d.a.), wysuszony do stałej masy w temperaturze 150°C ;

KI (cz.d.a.), nie zawierający jodanu ⁶;

HCl, roztwór 1 mol/l;

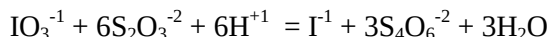
skrobia (wskaźnik), 0,5% (m/m) roztwór wodny, świeżo przygotowany przez zagotowanie zawiesiny skrobi w wodzie.

Porcję m [g] jodanu potasu, odważoną z dokładnością $\pm 0,1$ mg, należy przenieść ilościowo do kolby stożkowej, rozpuścić w ok. 40 ml wody, dodać około 2 g KI i wymieszać roztwór. Następnie dodać 10 ml roztworu kwasu solnego i miareczkować mianowanym roztworem aż do momentu, gdy w roztworze pozostanie niewielka ilość jodu (słomkowe zabarwienie roztworu). Do roztworu wprowadzić 2 ml wskaźnika i kontynuować miareczkowanie do zaniku niebieskiego zabarwienia.

⁶ KI nie zawiera jodanu, jeśli jego roztwór po zakwaszeniu jest bezbarwny.

Przykład 1. Obliczenie masy m [g] jodanu potasu (KIO_3 , $M = 214,00 \text{ g/mol}$) takiej, by na miareczkowanie jodu powstałego w reakcji (6.16) zużyć ok. 30 ml ok. 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; KIO_3 jest wzorcem pierwotnym.

Mnożąc (6.13) przez 3 i dodając stronami do (6.16) otrzymujemy równanie



z którego wynika proporcja

$$\frac{1}{10^3 \cdot m/M} = \frac{6}{C \cdot V_e}$$

oraz wzór

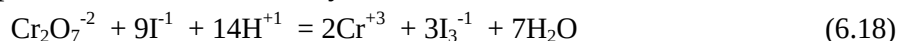
$$\begin{aligned} m &= 10^{-3} \cdot C \cdot V_r \cdot M/6 \\ &= 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 30 \cdot 214,00/6 \approx 0,1 \text{ g} \end{aligned} \quad (6.17)$$

Przykład 2. Odważkę $m = 0,1053 \text{ g}$ KIO_3 rozpuszczono w wodzie, dodano KI i H_2SO_4 , a na zmiareczkowanie wydzielonego jodu zużyto $V_k = 28,60 \text{ ml}$ $C \text{ mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Wartość C oblicza się z przekształconego wzoru (6.17), otrzymując

$$C = \frac{6 \cdot 10^3 \cdot 0,1053}{214,00 \cdot 28,60} = 0,1032 \text{ mol/l}$$

6.3.3.2. Mianowanie tiosiarczanu sodu względem dichromianu potasu

Zasada oznaczenia polega na utlenieniu jonów jodkowych za pomocą dichromianu potasu w środowisku kwaśnym



Szybkość reakcji (6.18) rośnie ze wzrostem stężenia jonów wodorowych. Zbytne zakwaszenie roztworu jest jednak niewskazane, lepiej jest więc stosować mniejsze zakwaszenie i pozostawić mieszaninę na chwilę w zamkniętym naczyniu w ciemnym miejscu. Wydzielony jod, w ilości równoważnej ilości dichromianu, miareczkuje się roztworem tiosiarczanu.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

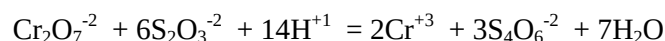
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cz.d.a.), wysuszony do stałej masy w temperaturze 130°C ;
- HCl , roztwór 1 mol/l ;
- skrobia (wskaźnik), roztwór wodny $0,5\%$ (m/m);
- mianowany roztwór tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ok. $0,1 \text{ mol/l}$;

KI (cz.d.a.), nie zawierający jodanów.

Porcję ok. 0,12-0,15 g dichromianu potasu ($K_2Cr_2O_7$, $M = 294,19$ g/mol), odważoną z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przenieść ilościowo do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem, rozpuścić w ok. 80 ml wody, dodać 2 g jodku potasu i 25 ml roztworu HCl. Zamknąć kolbę i odstawić ją w ciemne miejsce na 5 minut. Następnie spłukać korek i miareczkować roztworem tiosiarczanu do słomkowego zabarwienia roztworu. Dodać 2 ml roztworu skrobi i miareczkować do momentu zmiany barwy roztworu z granatowej na bładozieloną, pochodzącą od jonów Cr^{+3} .

Przykład 1. Obliczenie masy m [g] $K_2Cr_2O_7$ takiej, by na zmiareczkowanie jodu powstałego w reakcji (6.18) zużyć ok. 30 ml C ok. 0.1 mol/l $Na_2S_2O_3$.

Mnożąc (6.13) przez 3 i dodając stronami do (6.18) otrzymujemy równanie



z którego wynika proporcja

$$\begin{aligned} 1 & - 6 \\ 10^3 \cdot m/M & - C \cdot V_r \end{aligned}$$

oraz wzór

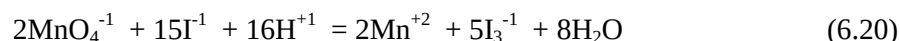
$$\begin{aligned} m &= 10^{-3} \cdot C \cdot V_r \cdot M/6 \\ &= 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 30 \cdot 294,19/6 \approx 0,15 \text{ g} \end{aligned} \quad (6.19)$$

Przykład 2. Odważkę $m = 0,1482$ g $K_2Cr_2O_7$ rozpuszczono w wodzie, dodano KI i H_2SO_4 , a na zmiareczkowanie wydzielonego jodu zużyto $V_k = 27,85$ ml C mol/l $Na_2S_2O_3$. Wartość C oblicza się z przekształconego wzoru (6.17)

$$C = \frac{6 \cdot 10^3 \cdot 0,1482}{294,19 \cdot 27,85} = 0,1085 \text{ mol/l}$$

6.3.3.3. Mianowanie tiosiarczanu sodu względem nadmanganianu potasu

Utlenianie jonów jodkowych nadmanganianem w środowisku kwaśnym wyraża równanie



Jod (I_3^{-1} i I_2), utworzony w ilości równoważnej do MnO_4^{-1} , miareczkuje się roztworem tiosiarczanu sodu.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

KMnO₄, roztwór mianowany, C₀ ≈ 0,02 mol/l;

Na₂S₂O₃, roztwór mianowany, C ≈ 0,1 mol/l;

H₂SO₄, roztwór 1 mol/l;

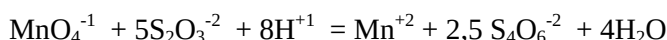
KI (cz.d.a.), wolny od jodanu;

skrobia (wskaźnik), 0,5% (m/m) roztwór wodny.

Wykonanie oznaczenia

Do kolbki stożkowej odmierzyć pipetą ściśle określoną objętość V₀ (20 lub 25 ml) mianowanego roztworu KMnO₄, dodać 10 ml roztworu kwasu siarkowego i 2 g jodku potasu. Po dokładnym wymieszaniu miareczkować roztworem tiosiarczanu sodu do momentu, gdy roztwór przybierze barwę słomkową. Wtedy dodać 2 ml roztworu skrobi i ostrożnie miareczkować do odbarwienia roztworu.

Przykład. Do V₀ = 25 ml zakwaszonego, C₀ = 0,02041 mol/l roztworu KMnO₄ dodano roztwór KI w odpowiednim nadmiarze i na zmiareczkowanie powstałego jodu zużyto V_k = 25,85 ml C mol/l Na₂S₂O₃. Wartość C oblicza się równania reakcji



skąd wynika proporcja –

$$1 \quad - \quad 5$$

$$C_0 \cdot V_0 \quad - \quad C \cdot V_k$$

z której obliczamy $C = 5 \cdot C_0 \cdot V_0 / V_k = 5 \cdot 0,02041 \cdot 25 / 25,85 = 0,0987 \text{ mol/l}$.

6.3.4. Jodometryczne oznaczanie miedzi

Oznaczenie polega na utlenieniu jonów jodkowych przez Cu⁺² w słabo kwaśnym środowisku reakcji



i odmiareczkowaniu powstałego jodu (I₃⁻¹, I₂) w reakcjach (6.13) i (6.14). W reakcji (6.21) powstaje trudno rozpuszczalny, białoróżowy osad jodku miedzi(I). Powoduje to znaczne obniżenie stężenia jonów Cu⁺¹ w roztworze, a zatem podwyższenie rzeczywistego potencjału utleniającego układu Cu⁺²/Cu⁺¹, powyżej potencjału utleniającego układu I₂/2I⁻¹ (potencjały standardowe: 0,54 V dla układu I₂/2I⁻¹ i 0,17 V dla układu Cu⁺²/Cu⁺¹). W rezultacie, reakcja (6.21) utleniania jodków

przebiega ilościowo. Kwasowość roztworu należy utrzymać w pewnych granicach: pH nie może być zbyt niskie, gdyż zachodzi niebezpieczeństwo utleniania Γ^1 do I_2 tlenem z powietrza, a przy zbyt wysokim pH reakcja przebiega powoli. Zwykle zaleca się przeprowadzenie reakcji (6.21) w środowisku buforu octanowego. W wersji Musakina, do zakwaszenia roztworu stosuje się kwas siarkowy.

Przepis analityczny

Odczynniki i roztwory:

$Na_2S_2O_3$, roztwór mianowany, 0,1 mol/l;
 CH_3COOH , roztwór (1:1), (m/m);
 H_2SO_4 , roztwór 1 mol/l;
KI (cz.d.a.), nie zawierający jodanów;
skrobia (wskaźnik), 0,5% (m/m) roztwór wodny.

6.3.4.1. Oznaczanie miedzi w środowisku buforu octanowego

Do słabo kwaśnego roztworu soli miedzi(II) dodać roztwór CH_3COOH (1:1) w ilości zapewniającej stężenie kwasu octowego większe niż 10%. Po dodaniu ok. 3 g KI odczeka się 1 min i odmiareczkuje wydzielony jod za pomocą 0,1 mol/l $Na_2S_2O_3$, dodając 2 ml wskaźnika skrobiowego pod koniec miareczkowania.

Zawartość m [g] miedzi oblicza się ze wzoru

$$m = 0,06354 \cdot C \cdot V_k \cdot w \quad (6.22)$$

gdzie V_k jest objętością C mol/l roztworu $Na_2S_2O_3$ zużytego do zmiareczkowania jodu utworzonego w próbce badanej o objętości V_0 .

6.3.4.2. Oznaczanie miedzi w środowisku kwasu siarkowego

Otrzymaną próbkę rozcieńczyć do $V_f = 100$ ml w kolbie miarowej, wymieszać i pobrać V_0 (20 lub 25) ml roztworu do kolbki stożkowej. Do próbki dodać 4 do 8 ml kwasu siarkowego oraz 2 g KI zamieszać i natychmiast miareczkować mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Pod koniec miareczkowania dodać 2 ml wskaźnika skrobiowego. Miareczkować do zaniku niebieskiego zabarwienia roztworu nad osadem. Zawartość m [g] miedzi oblicza się ze wzoru (6.22).

Rozdział 7

Argentometria

7.1. Informacje wstępne

W metodach strąceniowych wykorzystuje się tworzenie trudno rozpuszczalnych osadów w trakcie miareczkowania; najważniejszą z tych metod jest argentometria. Jako titrant stosuje się tu mianowany roztwór azotanu srebra, zazwyczaj o stężeniu ok. 0,1 mol/l, sporządzony z preparatu AgNO_3 (cz.d.a.), wysuszonego do stałej masy w temperaturze 150 °C. Azotan srebra jest substancją podstawową; w razie potrzeby, sprawdza się stężenie sporządzonego roztworu na odważki odpowiednio czystego chlorku sodu, wyprażonego w temp. 400 °C. Wzorcowy roztwór azotanu srebra, o stężeniu ok. 0,1 mol/l, przechowuje się w butli z ciemnego szkła (azotan srebra rozkłada się pod wpływem światła) połączonej z automatyczną biuretą typu Pelleta (rys.1.2).

Jony halogenkowe (Cl^- , Br^- , I^-) i pseudohalogenkowe (SCN^- , CN^-) tworzą osady z jonami Ag^+ ; odpowiednie reakcje są podstawą miareczkowań argentometrycznych. Wyjątkowe miejsce przypada tu jonom CN^- , tworzącym – przy dodawaniu roztworu AgNO_3 – osad cyjanku srebra (**AgCN**) dopiero przy wartości ułamka zmiareczkowania bliskiej $\phi = 0,5$ [1]. Inne halogenki lub pseudohalogenki strącają się bezpośrednio po dodaniu pierwszych porcji AgNO_3 do wodnych roztworów odpowiednich anionów. Stosuje się tu miareczkowanie bezpośrednie lub odwrotne. W miareczkowaniu bezpośrednim analizowany roztwór miareczkuje się bezpośrednio titrantem. W miareczkowaniu odwrotnym, roztwór zadaje się najpierw określoną (nadmiarową) objętością roztworu odczynnika strącającego i nadmiar tego reagenta odmiareczkuje innym reagentem strącającym.

Wizualne miareczkowania argentometryczne wykonuje się w obecności wskaźników. Stosownie do zastosowanych wskaźników, wyróżnia się tu metody: Mohra, Volharda i Fajansa.

- (a) Metodę Mohra, z chromianem potasu (K_2CrO_4) jako wskaźnikiem, stosuje się m.in. do bezpośredniego miareczkowania jonów Cl^- roztworem AgNO_3 .

W trakcie miareczkowania powstaje wówczas trudno rozpuszczalny osad **AgCl**. Metodę tę realizuje się w środowisku obojętnym lub słabo alkalicznym; w środowiskach o wysokim pH może wytrącić się osad tlenku srebra obok (lub zamiast) **AgCl**. Roztwory kwaśne przed miareczkowaniem zobojętnia się np. boraksem. Punkt końcowy wskazuje tworzenie się czerwono-brunatnego osadu chromianu srebra (**Ag₂CrO₄**).

- (b) Metoda Volharda polega na bezpośrednim miareczkowaniu jonów Ag^{+1} wzorcowym roztworem NH_4SCN (jako titranta), w obecności jonów Fe^{+3} (wprowadzonego zwykle w postaci ałunu żelazowo-amonowego) jako wskaźnika, w środowisku kwaśnym (wytworzonym obecnością HNO_3), które zapobiega wytrąceniu się osadu **Fe(OH)₃**. Jony Ag^{+1} tworzą z SCN^{-1} trudno rozpuszczalny osad **AgSCN**. Po praktycznie całkowitym związaniu jonów Ag^{+1} , następna kropla titranta wprowadza jony SCN^{-1} , tworzące z Fe^{+3} różowy kompleks FeSCN^{+2} . Pojawienie się różowej barwy roztworu określa więc punkt końcowy (k) miareczkowania [1]. Metodę Volharda stosuje się również do odwrotnego miareczkowania jonów halogenkowych oraz jonów tiocyjanowych (rodankowych, SCN^{-1}). Na przykład, jony SCN^{-1} strąca się ściśle określoną objętością wzorcowego roztworu AgNO_3 dodanego w nadmiarze i nadmiar jonów Ag^{+1} odmiareczkuje (w środowisku HNO_3) za pomocą wzorcowego roztworu NH_4SCN , aż do momentu ukazania się trwałego, różowoczerwonego zabarwienia roztworu, pochodzącego od tiocyjanowych kompleksów żelaza(III), głównie FeSCN^{+2} .
- (c) W metodzie Fajansa stosuje się wskaźniki adsorpcyjne, m.in. eozynę lub fluoresceinę. Na przykład, w punkcie końcowym miareczkowania jonów Br^{-1} lub I^{-1} roztworem AgNO_3 wobec eozyny, zabarwienie roztworu zmienia się z żółtoczerwonego do czerwono-fioletowego.

Zastosowanie metody Mohra do analizy chlorków w roztworach kwaśnych, a w szczególności do oznaczania Cl^{-1} w roztworze HCl , prowadzi do znacznych błędów - tym większych, im niższe jest pH roztworu. Wynika to stąd, że $[\text{CrO}_4^{-2}]$ jest małe przy niskich pH i przekroczenie iloczynu rozpuszczalności osadu **Ag₂CrO₄** wymagałoby dodania nie jednej, lecz wielu kropli roztworu AgNO_3 .

Przykład 1 (oznaczanie chlorków metodą Mohra). Jedną kroplę 0,1 mol/l roztworu AgNO_3 (ok. 0,03 ml) dodano do roztworu w którym praktycznie wszystkie jony Cl^{-1} zostały już strącone. Wartość

$$x = [\text{Ag}^{+1}]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{-2}] = (0,1 \cdot 0,03/110)^2 \cdot (0,0078) = 5,8 \cdot 10^{-12}$$

jest w tych warunkach większa od $K'_{so} = 10^{-11,9} = 1,26 \cdot 10^{-12}$, toteż osad **Ag₂CrO₄** wytrąci się. Natomiast przy pH, w którym $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-6}$ mol/l, stężenie jonów Ag^{+1} obliczone dla momentu przekroczenia wartości K'_{so} musiałoby wynosić

$$[\text{Ag}^{+1}] = 0,1 \cdot \Delta V / (110 + \Delta V) = (10^{-11,9} / 10^{-6})^{1/2} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

co nastąpiłoby dla $\Delta V = 1,25$ ml, a więc po dodaniu ok. 40 nadmiarowych kropli 0.1 mol/l roztworu AgNO_3 ; wynikający stąd błąd jest niedopuszczalny z analitycznego punktu widzenia.

Metody Mohra nie można stosować dla próbek, w których znajdują się kationy: barwne (np. Cu^{+2}), ulegające hydrolizie (np. Al^{+3}) oraz te, które tworzą ze wskaźnikiem osady (np. Pb^{+2} tworzy **PbCrO₄**). Przeszkadzają także te aniony, które w obojętnym środowisku tworzą osad z jonami srebra, np. jony fosforanowe. Nie możliwe jest także stosowanie tej metody w środowisku amoniakalnym, gdzie jony Ag^{+1} wiążą się w kompleksy $\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^{+1}$ ($i=1,2$).

Przykład 2 (oznaczanie tiocyjanianów metodą Volharda). Załóżmy, że $V_0 = 50$ ml $C_0 = 0,04$ mol/l roztworu KSCN zadano 1 ml roztworu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($C_{\text{Fe}} = 0,225$ mol/l) zakwaszonego kwasem azotowym. Po dodaniu HNO_3 i wody, otrzymany roztwór o objętości $V_1 = 75$ ml i stężeniu HNO_3 równym $C_a = 0,5$ mol/l, zadano objętością $V_A = 25$ ml $C_A = 0,1$ mol/l AgNO_3 . Otrzymaną mieszaninę miareczkowano $C = 0,1$ mol/l NH_4SCN . Obliczymy błąd systematyczny oznaczenia SCN^{-1} przy założeniu, że punkt końcowy miareczkowania rejestruje się przy $[\text{FeSCN}^{+2}] = 10^{-5}$ mol/l.

Zawartości tiocyjanianu i srebra w układzie wynoszą odpowiednio: $50 \cdot 0,04 = 2$ mmol i $25 \cdot 0,1 = 2,5$ mmol; oznacza to, że AgNO_3 dodano w nadmiarze i tworzy się osad **AgSCN** ($pK_{so} = 11,97$). Stężenie żelaza w objętości V_1 wynosi $C_{01} = 0,225 \cdot 1/75 = 0,003$ mol/l. Całkowita objętość mieszaniny po dodaniu V ml NH_4SCN wynosi $W = V_1 + V_A + V$. Ze szczegółowych obliczeń wynika [1], że wartość $[\text{FeSCN}^{+2}] = 10^{-5}$ mol/l jest tu osiągnięta przy $p\text{SCN} = -\log[\text{SCN}^{-1}] = 5,35$, $\text{pH} = 0,447$ i $V_k = 5,026$ ml 0,1 mol/l NH_4SCN . Objętość równoważnikowa, $V_r = 5,000$ ml, przypada dla $p\text{SCN} = 6,36$ i $\text{pH} = 0,447$. Nadmiar $\Delta V = V_k - V_r = 0,026$ ml jest więc konieczny do detekcji punktu końcowego (k).

Przykład 3. Próbkę badanego roztworu KSCN przeniesiono ilościowo do kolby miarowej V_f ml, uzupełniono wodą do kreski i dokładnie wymieszano zawartość. Stąd pobrano pipetą V_{01} ml roztworu, który zadano stosownymi objętościami 2 mol/l HNO_3 i ałunu żelazowo-amonowego, a następnie odmierzoną objętością V_{02} ml C mol/l roztworu AgNO_3 , dodanego w nadmiarze względem SCN^{-1} . Na

zmiareczkowanie nadmiaru jonów srebra zużyto V_k ml C_1 mol/l NH_4SCN . Aby obliczyć masę SCN^{-1} w próbce pobranej do analizy, korzystamy z zależności

$$C \cdot V_{02} = 10^3 \cdot m_1 / M + C_1 \cdot V_k$$

gdzie m_1 jest masą [g] SCN^{-1} znajdującą się w objętości V_{01} , $M = 58,082$ g/mol - masą molową SCN^{-1} . Oznaczając $w = V_f / V_{01}$, znajdujemy

$$m_1 = 0,058082 \cdot (C \cdot V_{02} - C_1 \cdot V_k) \cdot w \quad (7.1)$$

Przykład 4. Do zakwaszonej kwasem azotowym próbki zawierającej jony Cl^{-1} dodaje się, w nadmiarze, odmierzoną objętość mianowanego roztworu AgNO_3 . Aby zapobiec częściowemu rozpuszczaniu się **AgCl** w trakcie miareczkowania roztworem NH_4SCN , osad **AgCl** należy uprzednio odsączyć lub oddzielić od roztworu przez dodanie niewielkiej ilości nitrobenzenu, który adsorbując się na powierzchni osadu skutecznie oddziela fazę stałą od roztworu. Dodanie nitrobenzenu zapobiega również adsorpcji jonów Ag^{+1} na powierzchni osadu **AgCl**.

Metoda Volharda znajduje zastosowanie do analizy roztworów kwaśnych – tam, gdzie wstępne zobojętnianie zasadą (lub boraksem), zapewniające stosowność metody Mohra, jest niewskazane. W dostatecznie kwaśnym roztworze nie następuje wytrącenie osadu **Fe(OH)₃** ($\text{pK}_{\text{so}} = 38,6$); np. przy $\text{pH}=0,5$, $[\text{Fe}^{+3}] = 0,003 \text{ mol/l}$ iloczyn jonowy

$$x = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^{-1}]^3 = 10^{-2} \cdot (10^{-13,5})^3 = 10^{-42,5} < 10^{-38,6}$$

a więc osad **Fe(OH)₃** nie jest fazą równowagową w tych warunkach. Pojawienie się osadu **Fe(OH)₃** mogłoby zakłócić uchwycenie końcowego punktu miareczkowania. Z jednej strony, nastąpiłoby zmniejszenie stężenia jonów Fe^{+3} , potrzebnych do utworzenia kompleksu FeSCN^{+2} i zaistnienia jego barwy (kompleks ten wyraźnie dominuje wśród form $\text{Fe}(\text{SCN})_i^{+3-i}$ ($i = 1, \dots, 6$) w warunkach prawidłowo przeprowadzonej analizy). Z drugiej strony, rdzawa barwa osadu **Fe(OH)₃** utrudnia uchwycenie różowej barwy tego kompleksu w punkcie końcowym miareczkowania.

7.2. Przygotowanie wzorcowego roztworu AgNO_3

Preparat AgNO_3 ($M=169,87 \text{ g/mol}$) o wysokiej czystości jest wzorcem pierwotnym, toteż jego roztwór wzorcowy można sporządzić wprost przez rozpuszczenie dokładnie określonej odważki w znanej objętości roztworu ¹.

Masę m (ok. 8,5 g) azotanu srebra, odważonego z dokładnością $\pm 0,1 \text{ mg}$, przenosi się ilościowo do kolby miarowej o pojemności $V_f = 0,5 \text{ l}$. Po rozpuszczeniu w wodzie destylowanej i dopełnieniu wodą do kreski, zawartość kolby należy dokładnie wymieszać. Stężenie $[\text{mol/l}]$ AgNO_3 jest równe

$$C = m/(169,87 \cdot V_f) \quad (7.2)$$

Roztwór sporządzony z odpowiednio przygotowanego (wysuszonego) preparatu AgNO_3 nie wymaga standaryzacji (mianowania).

¹ Preparaty azotanu srebra nie spełniające wymogów wzorca pierwotnego można zmianować za pomocą wzorcowego preparatu NaCl .

7.3. Przygotowanie roztworu NH_4SCN

NH_4SCN ($M = 76,12 \text{ g/mol}$) nie spełnia wymogów stawianych wzorcom pierwotnym (m.in. jest higroskopijny), toteż jego roztwór wodny sporządza się z przybliżonej masy odważki tego preparatu.

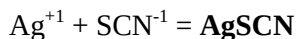
W tym celu, ok. 3,8 g NH_4SCN (cz.d.a.), odważonego na wadze technicznej, należy przenieść do kolby miarowej 0,5 l. Po rozpuszczeniu i uzupełnieniu wodą destylowaną do kreski, zawartość kolby dokładnie wymieszać. Otrzymany roztwór, ok. 0,1 mol/l, mianuje się względem wzorcowego, C mol/l roztworu AgNO_3 .

7.4. Mianowanie roztworu NH_4SCN

Odmierzyć dokładnie pipetą V_0 (20 lub 25) ml wzorcowego, C mol/l roztworu AgNO_3 , dodać ok. 20÷25 ml 2 mol/l HNO_3 oraz 2 ml wskaźnika (roztwór alunu żelazowo-amonowego). Po rozcieńczeniu do ok. 100 ml, roztwór ten miareczkuje się sporządzonym roztworem NH_4SCN , dodawanym z biurety do momentu uzyskania trwałego, różowego zabarwienia roztworu. Stężenie [mol/l] NH_4SCN oblicza się ze wzoru :

$$C_1 = C \cdot V_0 / V_k \quad (7.3)$$

gdzie V_k [ml] jest objętością roztworu NH_4SCN zużytego w reakcji



odpowiadającą punktowi końcowemu (k) miareczkowania.

7.5. Przykłady oznaczeń argentometrycznych

7.5.1. Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Otrzymany roztwór chlorków rozcieńczyć w kolbie miarowej do pojemności $V_f = 100 \text{ ml}$ i po uzupełnieniu do kreski dokładnie wymieszać. Pobrać stąd pipetą V_0 (20 lub 25) ml roztworu, dodać 1 ml 5% (m/m) roztworu K_2CrO_4 , rozcieńczyć do ok. 100 ml i miareczkować roztworem azotanu srebra do pojawienia się pierwszego śladu czerwono-brunatnego zabarwienia pochodzącego od chromianu srebra.

Masę chlorków oblicza się ze wzoru

$$m_{\text{Cl}} = 0,035453 \cdot C \cdot V_k \cdot w \quad (7.4)$$

gdzie:

C – stężenie AgNO_3 , mol/l; V_k – objętość [ml] AgNO_3 zużytego do momentu osiągnięcia punktu końcowego (k) przy miareczkowaniu porcji pobranej pipetą (V_0); $w = V_f/V_0$ – współmierność kolby i pipety.

7.5.2. Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Otrzymany roztwór chlorków rozcieńczyć w kolbie miarowej o pojemności $V_f = 100$ ml i po uzupełnieniu do kreski dokładnie wymieszać. Pobraną stąd pipetą porcję V_{01} (20 lub 25) ml roztworu do analizy rozcieńczyć wodą do ok. 70 ml, dodać ok. 20÷25 ml 2 mol/l HNO_3 oraz odmierzoną dokładnie objętość V_{02} [ml] wzorcowego roztworu AgNO_3 , dodanego w nadmiarze. Po dodaniu 3 ml nitrobenzenu, kolbkę zamyka się korkiem, wytrząsa jej zawartość w ciągu 1 minuty, po czym wprowadza się 2 ml 20% (m/m) roztworu ałunu żelazowo-amonowego jako wskaźnika i nadmiar jonów srebra odmiareczkowuje roztworem NH_4SCN , do momentu pojawienia się trwałego (nie znikającego w ciągu 1 min) różowego zabarwienia pochodzącego od jonów FeSCN^{+2} .

Masę chlorków oblicza się ze wzoru

$$m_{\text{Cl}} = 0,035453 \cdot (C_1 \cdot V_{02} - C_2 \cdot V_k) \cdot w \quad (7.5)$$

gdzie:

C_1 – stężenie wzorcowego roztworu AgNO_3 , ok. 0,1 mol/l;

C_2 – stężenie wzorcowego roztworu NH_4SCN , ok. 0,1 mol/l;

V_k – objętość [ml] C_2 mol/l roztworu NH_4SCN zużytego do momentu osiągnięcia punktu końcowego (k) przy miareczkowaniu porcji V_{01} ml;

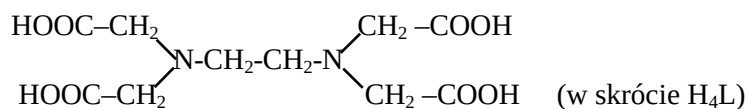
$w = V_f/V_{01}$ – współmierność kolby i pipety.

Rozdział 8

Kompleksonometria

8.1. EDTA

Kompleksonometria jest działem analizy miareczkowej, opartej na tworzeniu się trwałych, rozpuszczalnych kompleksów chelatowych między jonami metali i formami zasadowymi (L^{-4} i HL^{-3}) kwasu etylenodiaminotetraoctowego (zwanego też kwasem wersenowym lub EDTA) o wzorze



Obojętna forma EDTA, z czterema możliwymi do odszczepienia protonami, posiada pary elektronowe przy dwóch atomach azotu, a więc jest zdolna utworzyć formy kationowe H_5L^{+1} i H_6L^{+2} po skoordynowaniu jonów wodorowych; EDTA tworzy więc formy H_iL^{+i-4} ($i = 0, \dots, 6$).

Dwuwodną sól disodową kwasu wersenowego, $Na_2H_2L \cdot 2H_2O$, określa się również (nieformalnie) jako EDTA¹ i tę to konwencję zastosujemy w dalszym ciągu tekstu.

Dwie z form anionowych EDTA, mianowicie L^{-4} i HL^{-3} , tworzą kompleksy chelatowe z wieloma jonami metali (Me^{+u}). Są to kompleksy typu $MeHL^{+u-3}$ i MeL^{+u-4} lub typu $MeHL^{+u-3}$, MeL^{+u-4} i $MeOHL^{+u-5}$, zależnie od rodzaju kationu. W każdym przypadku, stosunek stechiometryczny kationu do ligandu wynosi 1:1. Kompleksy te są bezbarwne, o ile kation nie wnosi barwy. EDTA znajduje szerokie zastosowanie m.in. do maskowania jonów przeszkadzających. Ten wpływ maskujący można regulować właściwie dobranym pH roztworu; trwałość utworzonych kompleksów różni się niekiedy znacznie dla różnych metali.

Głównym obszarem zastosowań EDTA jest miareczkowanie kompleksometryczne. Miareczkowanie to można przeprowadzać również rozcieńczonymi roztworami EDTA, aż do 0,001 mol/l. Na ogół stosuje się roztwory EDTA o stężeniu w zakresie 0,01-0,05 mol/l i miareczkuje nimi próbki jonów metali w roztworach

¹ Poprzednio dla określenia EDTA stosowano nazwę komplekson III; stąd też pochodzi nazwa „kompleksonometria” dla odnośnego działu analizy miareczkowej.

zbuforowanych, w obecności odpowiednich wskaźników, zwanych metalowskaźnikami.

8.2. Metalowskaźniki

Metalowskaźniki (wskaźniki metalochromowe) są związkami organicznymi o właściwościach kwasowo-zasadowych, tworzącymi z kationami metali barwne kompleksy chelatowe. Barwy form danego wskaźnika o różnym stopniu uprotonowania różnią się między sobą, mogą one zatem pełnić także rolę wskaźników w niektórych miareczkowaniach kwasowo-zasadowych, tj. w układach, gdzie pH roztworu ulega zmianie. W obecności odpowiedniego buforu, pH roztworu pozostaje na niemal niezmiennym poziomie w trakcie miareczkowania kompleksometrycznego.

Do wizualnej detekcji punktu końcowego, w kompleksometrycznym miareczkowaniu jonów metali stosuje się różne metalowskaźniki. Przedstawimy to na przykładzie miareczkowania jonów Me^{+2} za pomocą EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$), w obecności erio T jako wskaźnika.

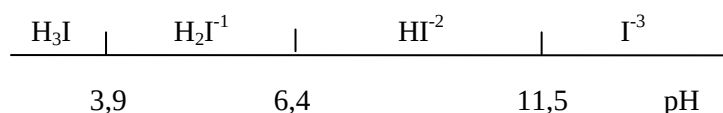
Przykład 1. Czerń eriochromowa (erio T) jest kwasem typu H_3I , tj. dysocjującym trójstopniowo ($\text{pk}_i = -\log k_i$):

$$[\text{H}^{+1}][\text{H}_2\text{I}^{-1}] = k_1 [\text{H}_3\text{I}] \quad (\text{pk}_1 = 3,9)$$

$$[\text{H}^{+1}][\text{HI}^{-2}] = k_2 [\text{H}_2\text{I}^{-1}] \quad (\text{pk}_2 = 6,4)$$

$$[\text{H}^{+1}][\text{I}^{-3}] = k_3 [\text{HI}^{-2}] \quad (\text{pk}_3 = 11,5)$$

Formy erio T o różnym stopniu uprotonowania przedstawiono na poniższym, jednowymiarowym diagramie dominacji.



Rys.8.1. Diagram dominacji dla form erio T

Erio T tworzy z $\text{Me}^{+2} = \text{Mg}^{+2}, \text{Ca}^{+2}$ kompleksy typu MeI^{-1} , a z Zn^{+2} – kompleksy ZnI^{-1} i ZnI_2^{-4}

$$[\text{MgI}^{-1}] = 10^{7,0} [\text{Mg}^{+2}][\text{I}^{-3}], \quad [\text{CaI}^{-1}] = 10^{5,4} [\text{Ca}^{+2}][\text{I}^{-3}];$$

$$[\text{ZnI}^{-1}] = 10^{12,9} [\text{Zn}^{+2}][\text{I}^{-3}], \quad [\text{ZnI}_2^{-4}] = 10^{20,0} [\text{Zn}^{+2}][\text{I}^{-3}]^2.$$

Wszystkie te kompleksy są czerwone.

Jony Mg^{+2} tworzą z EDTA dwa kompleksy MgHL^{-1} i MgL^{-2} :

$$[\text{MgHL}^{-1}] = 10^{12,6} [\text{Mg}^{+2}][\text{H}^{+1}][\text{L}^{-4}]$$

$$[\text{MgL}^{-2}] = 10^{8,6} [\text{Mg}^{+2}][\text{L}^{-4}]$$

Wynika stąd, że

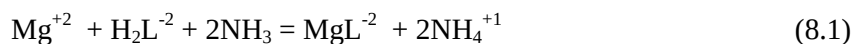
$$[\text{MgL}^{-2}]/[\text{MgHL}^{-1}] = 10^{-4} / [\text{H}^{+1}] = 10^{\text{pH}-4}$$

czyli $[\text{MgL}^{-2}] > [\text{MgHL}^{-1}]$ przy $\text{pH} > 4$. Przy $\text{pH} = 10$ mamy

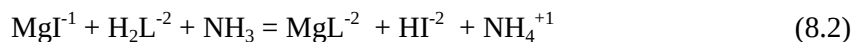
$$[\text{MgL}^{-2}]/[\text{MgHL}^{-1}] = 10^6$$

co oznacza, że MgL^{-2} jest praktycznie wyłączną formą kompleksu magnezu z EDTA w środowisku buforu amoniakalnego.

Po dodaniu małych ilości erio T do zbuforowanego (bufor amoniakalny, pH ok. 10) roztworu soli magnezu, wskaźnik ten jest niemal całkowicie związany w kompleks MgI^{-1} (Mg^{+2} jest w dużym nadmiarze w stosunku do erio T). W trakcie dodawania kolejnych porcji roztworu EDTA, jony Mg^{+2} są stopniowo wiązane w bezbarwny kompleks MgL^{-2}



Gdy stężenie Mg^{+2} staje się bardzo małe, dalszy dodatek EDTA prowadzi do rozkładu kompleksu MgI^{-1}



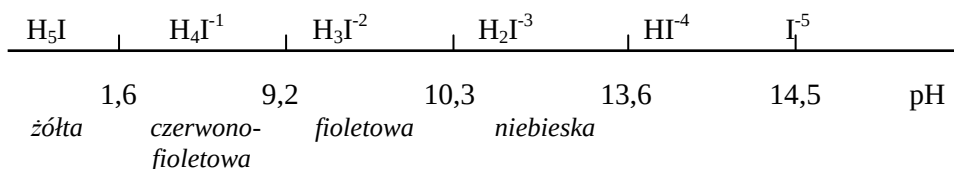
w wyniku czego uwalnia się wskaźnik, a w szczególności jego zabarwiona na niebiesko forma HI^{-2} (przy pH ok. 10, rys.8.1). Barwa uwolnionego wskaźnika nakłada się na barwę czerwoną, co przy $[\text{HI}^{-2}] \approx [\text{MgI}^{-1}]$ daje barwę fioletową

czerwona + niebieska = fioletowa

Dalszy dodatek EDTA prowadzi do zaniku kompleksu MgI^{-1} , w wyniku czego roztwór przyjmuje barwę niebieską.

Te informacje jakościowe i (przybliżone) dane ilościowe uzyskuje się z interpretacji danych zawartych w odpowiednim, dwuwymiarowym diagramie dominacji, natomiast szczegółowe dane ilościowe dostarczają krzywe miareczkowania i towarzyszące im wykresy dotyczące analizy specyjacyjnej danego układu [1].

Przykład 2. Mureksyd jest solą amonową kwasu typu H_5I , którego formy o różnym stopniu uprotonowania, dominujące w określonych zakresach pH, przedstawia poniższy diagram.



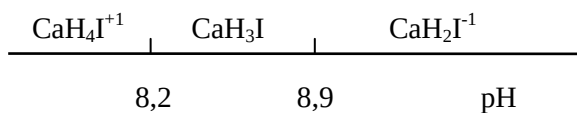
Rys.8.2. Zakresy dominacji form H_iI^{+i-5} mureksydu ($i = 0, \dots, 5$)

Mureksyd tworzy z jonami Ca^{+2} czerwone kompleksy: CaH_4I^{-1} , CaH_3I i CaH_2I^{-1} , scharakteryzowane odpowiednimi stałymi równowagi:

$$[CaH_4I^{-1}] = 10^{2,6} [Ca^{+2}][H_4I^{-1}]$$

$$[CaH_3I] = 10^{3,6} [Ca^{+2}][H_3I^{-2}]$$

$$[CaH_2I^{-1}] = 10^{5,0} [Ca^{2+}][H_2I^{-2}]$$



Rys.8.3. Zakresy pH dominacji form CaH_iI^{-3+i} ($i = 2, 3, 4$)

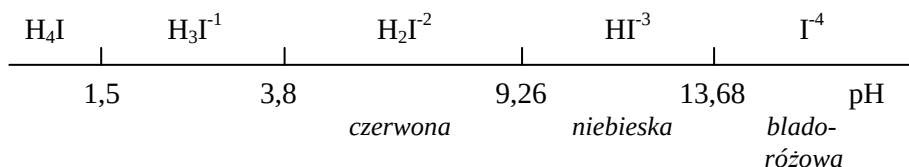
Zakresy dominacji tych kompleksów, przedstawione na rys.8.2, określono na podstawie zależności:

$$\frac{[CaH_2I^{-1}]}{[CaH_3I]} = \frac{10^5}{10^{3,6}} \cdot \frac{[H_2I^{-3}][H^{+1}]}{[H_3I^{-2}][H^{+1}]} = 10^{-8,9+pH}$$

$$\frac{[CaH_3I]}{[CaH_4I^{-1}]} = \frac{10^{3,6}}{10^{2,6}} \cdot \frac{[H_3I^{-2}][H^{+1}]}{[H_4I^{-1}][H^{+1}]} = 10^{-8,2+pH}$$

Miareczkowanie z zastosowaniem mureksydu przeprowadza się przy $pH > 10$. Pod koniec miareczkowania, barwa roztworu zmienia się z czerwonej na fioletową.

Innym przykładem metalowskaźnika jest kalces. Jest to kwas typu H_4I , którego formy o różnym stopniu uprotonowania, dominujące w określonych zakresach pH, są przedstawione na rys.8.4.



Rys.8.4. Zakresy dominacji form H_iI^{i-4} kalcesu

Kalces tworzy z jonami Ca^{+2} różowy kompleks CaI^{-2} , $[CaI^{-2}] = 10^{5,85} [Ca^{+2}][I^{-4}]$. Zaleca się przeprowadzać miareczkowanie przy $pH\ 12 \div 12,5$, osiąganym przez dodanie NaOH lub KOH. Pod koniec miareczkowania zachodzi wówczas zmiana barwy roztworu z różowej na niebieską.

8.3. Interpretacja krzywych miareczkowania kompleksonometrycznego

Zmiany stężeń składników w trakcie miareczkowania roztworem EDTA można przedstawić na odpowiednich diagramach [1]. Można określić także wzajemne zależności między stężeniami składników barwnych, odzwierciedlające zmiany barwy roztworu. Problem ten ilustruje poniższy przykład.

8.3.1. Układ (Zn^{+2} , erio T)

Roztwór soli cynku, zbuforowany mieszaniną NH_4Cl ($C_1\ mol/l$) i NH_3 ($C_2\ mol/l$) miareczkuje się $V\ ml\ C\ mol/l$ roztworu EDTA w obecności $C_I\ mol/l$ erio T jako wskaźnika. Miareczkowanie kończy się z chwilą osiągnięcia niebieskiej barwy wskaźnika.

Przy pH buforu amoniakalnego ($pH \approx 9 \div 10$, $C_1 + C_2 = C_N$) dominuje wyraźnie forma HI^{-2} wskaźnika i barwa tej formy jest widoczna po przekroczeniu punktu równoważnikowego. Przy $C_N = 0,1$, przed punktem równoważnikowym obserwuje się czerwoną barwę pochodzącą od kompleksów ZnI^{-1} i ZnI_2^{-4} . Roztwór staje się fioletowy w bezpośredniej bliskości punktu równoważnikowego.

Przy wysokich stężeniach amoniaku, np. $C_N \approx 1\ mol/l$, wskaźnik przyjmuje w roztworze barwę mieszaną (fioletową) jeszcze przed dodaniem roztworu EDTA lub nawet niebieską, przy jeszcze wyższych C_N . Efekt ten można wyjaśnić współ-

zawodnictwem ligandów: I^{-3} i NH_3 o miejsce przy Zn^{+2} ; I^{-3} tworzy wprawdzie silniejsze kompleksy z jonami cynku, jest jednak obecny w roztworze w niewielkich stężeniach i efekt ten staje się znaczący przy stosunkowo wysokich stężeniach NH_3 [1].

Do oznaczeń kompleksonometrycznych, analiz wody (rozdział 9) i cementu (rozdział 10) stosowany będzie bufor amoniakalny o $pH = 10$, sporządzony z 7 g NH_4Cl , 57 ml stężonego NH_3 i rozcieńczenie wodą w kolbie miarowej na 100 ml do kreski.

8.4. Efekty zakłócające

Przy kompleksonometrycznych oznaczeniach magnezu i cynku wobec erio T, w próbkach zawierających jony innych metali (a także w miareczkowaniach z użyciem innych metalowskaźników), może zachodzić blokowanie wskaźnika, polegające na tworzeniu się trwałych kompleksów tego wskaźnika z innymi jonami w próbce. Utworzone kompleksy są bądź trwalsze niż odpowiednie kompleksy z EDTA, bądź tworzą się szybko, a ich dysocjacja zachodzi bardzo wolno. Przykładem jest blokowanie erio T przez niewielkie ilości jonów Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Al^{+3} . W efekcie, mimo dodania nadmiaru EDTA, zmiana zabarwienia nie występuje. Zakłócającemu wpływowi (interferencji) jonów towarzyszących analitowi zapobiega dodanie do próbki (przed dodaniem wskaźnika!) odpowiednio dobranego czynnika maskującego jony towarzyszące (przeszkadzające). Na przykład, zakłócający wpływ ze strony jonów Fe^{+2} i Fe^{+3} można wyeliminować dodatkiem KCN przed wprowadzeniem wskaźnika; tworzą się wówczas jony kompleksowe $Fe(CN)_6^{-4}$ i $Fe(CN)_6^{-3}$. Wpływ jonów Al^{+3} usuwa się dodatkiem trietanolaminy.

Erio T podlega nieodwracalnemu utlenieniu pod działaniem niektórych jonów, np. Ce^{+4} , przy czym powstają brunatne produkty utlenienia. Utlenianiu wskaźnika zapobiega dodatek hydroksylaminy (NH_2OH) lub kwasu askorbinowego, $C_6H_8O_6$.

Na ogół, reakcje kompleksowania przebiegają z mniejszą szybkością niż reakcje zobojętniania, o czym należy pamiętać przeprowadzając np. maskowanie jonów.

8.5. Przygotowanie wzorcowego roztworu EDTA

8.5.1. Uwagi ogólne

EDTA jest dostępny w handlu jako sól bezwodna lub dwuwodna, $Na_2H_2L \cdot 2H_2O$ ($M = 372,254$ g/mol), o właściwościach wzorca pierwotnego, trwałego w szerokim zakresie wilgotności powietrza, nawet w obecności bezwodnego $CaCl_2$ czy stężo-

nego H_2SO_4 . Mianowany roztwór EDTA można zatem przygotować z odważki odpowiednio czystej soli dwuwodnej, wysuszonej w temperaturze 80°C .

Aby przygotować 1 l roztworu EDTA o stężeniu ok. 0,01 mol/l należy odważyć ok. 3,7 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przenieść go ilościowo do kolby miarowej 1 l i dopełnić wodą do kreski. Ze względu na małe stężenie odczynnika, nawet śladowe ilości metali w wodzie destylowanej wpływają znacząco na miano tego roztworu. Przed użyciem wody destylowanej trzeba więc wykonać następującą próbę. Do 100 ml wody destylowanej dodać 2 ml buforu amonowego o $\text{pH} \approx 10$ i szczyptę czerni eriochromowej. Wskaźnik w wodzie nie zawierającej jonów metali przybiera barwę niebieską (a nie fiołkoworóżową). Należy też uwzględnić wpływ ewentualnych zanieczyszczeń jonami metali wody użytej do sporządzenia titranta na jego miano; wpływ ten jest różny przy różnych wartościach pH .

Przykład. Odważkę wersenianu disodowego, o masie m [g] określonej z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i po rozpuszczeniu uzupełniono wodą do kreski określającej rzeczywistą pojemność kolby V_f [ml]. Otrzymano roztwór EDTA o stężeniu

$$C = 2,686 \cdot (m \pm 10^{-4}) / V_f \quad (\text{gdzie } 2,686 = 1000/372,254)$$

W razie wątpliwości co do czystości EDTA czy prawidłowości sporządzenia jego roztworu – należy go zmianować, najlepiej względem analitu, który ma być oznaczony sporządzonym roztworem EDTA (dla wapnia – CaCO_3 , dla cynku – metaliczny Zn). EDTA w roztworze jest trwały, jednak jego stężenie może zmieniać się podczas dłuższego przechowywania roztworu w naczyniu szklanym, a to wskutek wymywania ze szkła jonów metali, głównie Ca^{+2} ; miano tak przechowywanego 0,01 mol/l roztworu EDTA zmniejsza się o ok. 1% w ciągu miesiąca.

8.5.2. Mianowanie roztworu EDTA na węglan wapnia

Zasada oznaczenia polega na utworzeniu kompleksu chelatowego w reakcji pomiędzy jonami wapnia i EDTA, przy pH 12-13,



Wskaźnikiem stosowanym w tym oznaczeniu jest kalces lub mureksyd, które w środowisku alkalicznym tworzą kompleksy mniej trwałe niż kompleks wapnia z EDTA.

Odczynniki i roztwory:

roztwór EDTA o stężeniu ok. 0,01 mol/l;
CaCO₃ cz.d.a., strącony i wysuszony w temp. 110 °C;
kalces (1:200), wskaźnik przygotowany przez roztarcie 100 mg kalcesu z 20 g NaCl (cz.d.a.);
NaOH, roztwór 1 mol/l;
HCl, roztwór 1 mol/l.

Odważkę węglanu wapnia – taką, by otrzymać roztwór o stężeniu ok. 0,01 mol/l, należy przenieść ilościowo do kolby miarowej, rozpuścić w niewielkiej ilości 1 mol/l HCl i dopełnić wodą do kreski. Z tego roztworu pobrać próbkę zawierającą ok. 10 mg wapnia, rozcieńczyć wodą do ok. 100 ml, dodać 10 ml roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/l, szczyptę wskaźnika i miareczkować natychmiast roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonej na niebieską. Miareczkowanie prowadzić wobec „świadka”, którym jest roztwór przemiareczkowany. Pod koniec miareczkowania titrant dodawać powoli, kroplami, przy energicznym mieszaniu.

Przykład. Odważkę **CaCO₃** ($M = 100,09$ g/mol), o masie m [g] określonej z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej (V_f , ml) i po rozpuszczeniu w kwasie solnym uzupełniono wodą do kreski, po czym dokładnie wymieszano jej zawartość. Pobraną stąd porcję V_0 ml roztworu rozcieńczono wodą, zadano nadmiarem NaOH i po dodaniu kalcesu zmiareczkowano V_k ml C mol/l EDTA. Na tej podstawie obliczono wartość

$$C = \frac{1000 \cdot (m \pm 10^{-4})}{M \cdot V_k \cdot w} = \frac{9,991 \cdot (m \pm 10^{-4})}{V_k \cdot w}$$

gdzie $w = V_f/V_0$; $9,991 = 1000/100,09$.

8.6. Przykłady oznaczeń

8.6.1. Oznaczanie cynku

Zasada oznaczenia polega na miareczkowaniu amoniakalnego ($\text{pH} \approx 10$) roztworu soli cynku ($M = 63,57$ g/mol) mianowanym roztworem EDTA, w obecności erio T jako wskaźnika.

Wykonanie oznaczenia

Odczynniki i roztwory:

Mianowany roztwór EDTA;

Bufor amoniakalny o $\text{pH} \approx 10$;

Erio T (1:200), wskaźnik otrzymany przez roztarcie 100 mg erio T z 20 g NaCl (cz.d.a.).

Otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej do $V_f = 100$ ml. Z otrzymanego roztworu pobrać do kolby stożkowej V_0 (20 lub 25) ml próbki, rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 100 ml, dodać 2 ml buforu o $\text{pH} \approx 10$, szczyptę czerni i miareczkować roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieskie. Pod koniec miareczkowania titrant dodawać powoli, kroplami, energicznie mieszając. Masę m [g] cynku oblicza się ze wzoru

$$m = 0,06357 \cdot C \cdot V_k \cdot w$$

gdzie: V_k – objętość [ml] C mol/l roztworu EDTA dodanego do momentu uzyskania punktu końcowego (k) miareczkowania, $w = V_f/V_0$.

8.6.2. Oznaczanie magnezu

Oznaczenie wykonuje się jak dla cynku. Masę m [g] magnezu oblicza się ze wzoru

$$m = 0,02431 \cdot C \cdot V_k \cdot w$$

Rozdział 9

Analiza wody

9.1. Uwagi ogólne

Analiza wody obejmuje wiele badań fizycznych i chemicznych. Obok substancji normalnie występujących w wodach naturalnych, mogą one zawierać także szereg zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, zależnie od źródła skażenia. Niektóre z nich pojawiają się sporadycznie i w ilościach śladowych.

Obowiązujące w Polsce rozporządzenia podają wartości dopuszczalne dla 46 wskaźników zanieczyszczeń wody. Rutynowa kontrola jakości wody pitnej i wody do celów gospodarczych stanowi zwykle tzw. skróconą analizę wody obejmującą badania cech fizycznych wody takich, jak: temperatura, mętność, barwa, zapach, odczyn oraz analizy chemiczne dotyczące twardości, zasadowości, żelaza, manganu, chlorków, amoniaku, azotynów, azotanów i ChZT.

Wodę do picia bada się także pod względem bakteriologicznym. Dla potrzeb danego przemysłu przeprowadza się dodatkowe oznaczenia, zależne od rodzaju tego przemysłu.

Woda naturalna jest materiałem nietrwałym i dlatego część analiz należy wykonać natychmiast po pobraniu próbek (np. pomiar pH, temperatury), lub najpóźniej w kilka godzin po pobraniu (np. oznaczanie zasadowości, chemicznego zapotrzebowania tlenu, azotynów). Niektóre analizy można wykonać w terminie późniejszym, po utrwaleniu próbek, czemu sprzyja m.in. ich przechowywanie w niskiej temperaturze (4 °C) i w ciemności.

9.2. Określanie twardości wody

Przy określaniu twardości wody stosuje się termin „ilość równoważna” oznaczający, że 1 mmol CaO jest równoważny 1 mmolowi form takich jak: CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Ca^{+2} , MgO , Mg(OH)_2 czy Mg^{+2} . Tak zinterpretowane pojęcie „ilości równoważnej” pojawia się w definicji stopnia niemieckiego ($^{\circ}\text{n}$), stopnia francuskiego ($^{\circ}\text{f}$) i stopnia polskiego ($^{\circ}\text{p}$).

- Stopień niemiecki ($^{\circ}\text{n}$); 1 $^{\circ}\text{n}$ odpowiada ilości soli wapnia i magnezu równoważnej 10 mg CaO przypadających na 1 litr wody.

- Stopień francuski ($^{\circ}\text{f}$); 1 $^{\circ}\text{f}$ odpowiada ilości soli wapnia i magnezu równoważnej 10 mg CaCO_3 przypadających na 1 litr wody.
- Stopień polski ($^{\circ}\text{p}$); 1 $^{\circ}\text{p}$ odpowiada ilości soli wapnia i magnezu równoważnej 5 mg Ca^{+2} przypadających na 1 litr wody.

Przykład. W V_0 l wody stwierdzono obecność m_1 mg Ca^{+2} i m_2 mg Mg^{+2} . Wyrazimy twardość tej wody w stopniach niemieckich.

Zgodnie z definicją ilości równoważnej, 56,08 mg CaO jest równoważne 40,08 mg Ca^{+2} i 24,31 mg Mg^{+2} . Z odpowiednich proporcji znajdujemy, że 56,48/40,08 $\cdot m_1$ + 56,48/24,31 $\cdot m_2$ mg CaO przypada na V_0 l wody. Twardość tej wody [$^{\circ}\text{n}$] wynosi zatem

$$(0,1409 \cdot m_1 + 0,2323 \cdot m_2) / V_0 \text{ } [^{\circ}\text{n}] \quad (9.1)$$

1 mval 1 (1 milival = 1 miligramorównoważnik) CaO – to 28,04 mg CaO, 1 mval MgO – to 20,16 mg MgO; 1 mval CaO zawarty w 1 litrze wody odpowiada twardości 2,804 $^{\circ}\text{n}$.

9.3. Oznaczanie twardości wody

9.3.1 Uwagi wstępne

Twardość wody powodują rozpuszczone w niej sole wapnia i magnezu. Twardość ogólną określa łączna zawartość jonów wapnia i magnezu w wodzie, w odróżnieniu od twardości węglanowej, która dotyczy tylko wodorowęglanów wapnia i magnezu. Oznaczenie twardości ma dla oceny czystości wody pitnej znaczenie raczej drugorzędne, natomiast wodzie używanej przez różne gałęzie przemysłu stawiane są na ogół specjalne wymagania odnośnie do jej twardości.

Stosunek stężeń jonów wapnia do magnezu w wodach naturalnych wynosi na ogół ok. 4:1. Wartość ta może się zmieniać, gdy większe ilości jonów wapnia i magnezu pochodzą także z zanieczyszczeń ściekami przemysłowymi.

Twardość ogólną można oznaczyć metodą miareczkowania kompleksometrycznego. Niekiedy oznacza się oddzielnie twardość wapniową i twardość magnezową. Oznaczenie twardości ogólnej polega na odmiareczkowaniu sumy wapnia i magnezu wersenianem disodowym wobec czerni eriochromowej (erio T) jako wskaźnika przy pH ≈ 10 . W wodzie musi być obecny magnez, gdyż sam wapń tworząc z erio T nietrwały kompleks nie daje wyraźnej zmiany zabarwienia. W oddzielnej próbce można oznaczyć wapń przez miareczkowanie przy pH 11÷12 wo-

¹ Stosuje się także (zamiennie) symbol mmol $_r$; 1 mmol $_r$ = 1/2 mmola Ca lub Mg [PN-88/C-04638/01].

bec mureksydu lub kalcesu. Twardość magnezową oblicza się wówczas z różnicy objętości titranta zużytego w obu miareczkowaniach. Oznaczaniu przeszkadzają większe ilości metali ciężkich, które powodują blokowanie wskaźnika. Metale te można maskować, np. hydroksylaminą (redukcja) lub siarczkiem sodowym (strącanie siarczków).

Po doprowadzaniu próbki do $\text{pH} = 10$, zostaje przekroczony iloczyn rozpuszczalności CaCO_3 i roztwór staje się nasycony względem tego osadu (o ile twardość nie jest bardzo mała), a więc istnieją warunki tworzenia się tego osadu. Wytrącanie się CaCO_3 przebiega jednak powoli i przy szybkim miareczkowaniu nie zakłóca to przebiegu miareczkowania. Dlatego roztwór buforu amoniakalnego (lub NaOH przy oznaczaniu twardości wapniowej) zaleca się dodawać do próbki bezpośrednio przed miareczkowaniem. Jeżeli przesycenie jest duże i osad ten wytrąca się, w trakcie miareczkowania roztworem EDTA następuje jego rozpuszczanie się. Wytrącanie się CaCO_3 podczas miareczkowania utrudnia jednak uchwycenie trwałej zmiany barwy. Aby uniknąć tej niedogodności, ustala się objętość kwasu potrzebną do rozłożenia wodorowęglanów obecnych w próbce, przez miareczkowanie tej samej objętości wody kwasem solnym wobec oranżu metylowego. Tę samą ilość kwasu (ale już bez dodatku oranżu metylowego!) dodaje się do próbek wody odmierzonych do oznaczeń twardości, po czym roztwór miesza się przez kilka minut w celu odpędzenia wydzielonego CO_2 .

Objętość próbki do oznaczeń twardości ustala się na podstawie informacji o przybliżonej zawartości wapnia i magnezu, otrzymanej np. ze wstępnego miareczkowania. Studenci otrzymują do analizy próbki sztucznej wody stężonej w kolbie miarowej o pojemności 200 ml. Roztwór należy rozcieńczyć do kreski i analizować tak otrzymaną wodę.

9.3.2. Oznaczanie twardości ogólnej

Odmierzoną objętość V_{01} (20 lub 25) ml badanej próbki przenieść do kolby stożkowej, dodać ok. 100 ml wody destylowanej, 5 ml roztworu buforowego o $\text{pH} \approx 10$ oraz szczyptę erio T i miareczkować roztworem 0,01 mol/l EDTA do zmiany barwy z różowej na niebieską.

Twardość ogólną (Tw_{og}) wody oblicza się ze wzoru

$$\text{Tw}_{\text{og}} = 2 \cdot C \cdot V_{k1} / V_{01} \quad [\text{mval/l}] \quad (9.2)$$

gdzie V_{k1} – objętość [ml] C mol/l roztworu EDTA zużyta na zmiareczkowanie V_{01} [l] wody pobranej do analizy.

9.3.3. Oznaczanie wapnia i magnezu w wodzie

Do kolby stożkowej odmierzyć $V_{02} = 50$ ml badanej wody i zobojętnić ją kwasem jak powyżej. Po rozcieńczeniu wodą do ok. 100 ml, dodać 10 ml roztworu NaOH (1 mol/l), szczyptę kalcesu i miareczkować roztworem 0,01 mol/l EDTA do zmiany barwy z różowej na czysto niebieską. Stężenie wapnia obliczamy ze wzoru

$$C_{Ca} = 40,08 \cdot C \cdot V_{k2} / V_{02} \quad [\text{mg/l}] \quad (9.3)$$

gdzie V_{k2} – objętość [ml] C mol/l roztworu EDTA zużyta na zmiareczkowanie V_{02} [l] wody.

Stężenie magnezu obliczamy ze wzoru

$$C_{Mg} = 24,31 \cdot C \cdot (V_{k1} / V_{01} - V_{k2} / V_{02}) \quad [\text{mg/l}] \quad (9.4)$$

9.4. Oznaczanie zasadowości wody

W skład wody naturalnej wchodzi składniki o właściwościach zasadowych (np. HCO_3^{-1} , krzemiany), zdolne do zobojętniania kwasów mineralnych. Zasadowość wody określa się przez miareczkowanie jej roztworem mocnego kwasu, np. HCl, w obecności odpowiedniego wskaźnika. Miareczkowanie wobec oranżu metylowego (do pierwszej zmiany barwy, $\text{pH} = 4,4$) daje informację o tzw. zasadowości ogólnej (Z_o). Zgodnie z przyjętą definicją, wartość Z_o [mmol/l] jest odpowiednikiem łącznego stężenia form zasadowych, równoważnego ilości mmoli dodanego kwasu, a więc spełnia równanie

$$Z_o \cdot V_0 / 1000 = C \cdot V_k \quad (9.5)$$

gdzie V_0 – objętość [ml] próbki wody pobranej do analizy, V_k – objętość [ml] C mol/l HCl zużyta w miareczkowaniu względem oranżu metylowego.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć $V_0 = 100$ ml badanej wody, dodać kilka kropli oranżu metylowego i miareczkować roztworem kwasu solnego o stężeniu C (ok. 0,1 mol/l), do zmiany barwy z żółtej na żółtopomarańczową. Wartość zasadowości ogólnej obliczyć ze wzoru

$$Z_o = 1000 \cdot C \cdot V_k / V_0 \quad (9.6)$$

Rozdział 10

Analiza cementu

10.1. Wprowadzenie

W praktyce analitycznej mamy z reguły do czynienia z materiałami złożonymi, w których należy oznaczyć ilościowo poszczególne składniki. W tym celu stosuje się jeden z poniższych sposobów postępowania lub ich połączenie.

Sposób 1. Pobiera się oddzielne próbki, na których przeprowadza się analizy poszczególnych składników mieszaniny stosując selektywne metody analityczne, bez wstępnego rozdzielania tych składników.

Sposób 2. Składniki oznacza się sukcesywnie poprzez rozdzielania dokonane na tej samej próbce złożonej pobranej do analizy. Analiza jest tu ciągiem czynności prowadzących do uzyskania próbek prostych, zawierających pojedyncze anality. Przykład może tu stanowić klasyczna analiza skał krzemowych, w której główne składniki oznacza się przez kolejne ich wytrącanie z roztworów otrzymanych na danym etapie analizy pojedynczej próbki.

Chemiczna analiza cementu stanowi przykład połączenia obu wyżej wymienionych sposobów stosowanych w analizie materiałów złożonych. W pojedynczej próbce cementu oznacza się Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO w przesączu otrzymanym po oddzieleniu SiO_2 i innych nierozpuszczalnych składników. Pozostałe składniki, w szczególności SO_3 , P_2O_5 , MnO , K_2O i Na_2O , oznacza się w osobnych próbkach.

10.2. Podstawowe właściwości cementu

Cement jest materiałem, który otrzymuje się przez obróbkę termiczną (prażenie, wypalanie, stapianie) mieszaniny odpowiednich surowców mineralnych. Następstwem zachodzących przy tym przemian fizykochemicznych (dehydratacja uwodnionych minerałów i rozkład węglanów) jest tworzenie się produktu o właściwościach wiążących. Po wymieszaniu z wodą zachodzą zjawiska hydrolizy i hydratacji tych związków oraz inne nieodwracalne reakcje chemiczne, w wyniku których otrzymuje się produkt plastyczny, będący rodzajem spoiwa, tj. twardniejący po pewnym czasie i wykazujący zdolność wiązania i spajania materiałów budowlanych.

Ze względów użytkowych, najistotniejsze są dwa stadia przemian zachodzących w spoiwie pod wpływem wody; są to: (1) stadium wiązania i (2) stadium twardnienia. Okres czasu, upływający od momentu zmieszania spoiwa z wodą (zaczyn) lub też mieszaniny spoiwo + kruszywo z wodą (zaprawa) – do momentu, gdy masa traci właściwości plastyczne i nie daje się już formować – nazywa się *czasem wiązania*. Twardnienie jest procesem, w którym zaczyn lub zaprawa uzyskuje cechy tworzywa kamiennego – betonu.

Ze względu na rodzaj surowca użytego do produkcji, spoiwa dzieli się na:

- ♦ wapienne, w których głównym surowcem jest węglan wapnia (CaCO_3);
- ♦ gipsowe i anhydrytowe, w których głównym składnikiem jest siarczan wapnia – uwodniony ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lub bezwodny (CaSO_4);
- ♦ magnezjowe, produkowane ze skał zawierających węglan magnezu – magnezyt (MgCO_3) lub dolomit ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$);
- ♦ krzemianowe, oparte na szkle wodnym (stop $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$).

Ze względu na zachowanie się w środowisku wodnym, spoiwa mineralne dzieli się na:

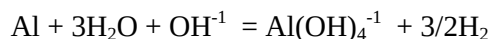
- (a) powietrzne, twardniejące po zarobieniu z wodą tylko na powietrzu, z udziałem ditlenku węgla. Do nich należą: wapna, spoiwa magnezjowe i krzemianowe.
- (b) hydrauliczne, twardniejące po zarobieniu wodą na powietrzu i pod wodą; do nich należą wapna hydrauliczne i cementy.

Cement portlandzki jest rodzajem mineralnego spoiwa wiążącego, tj. substancji, która pod działaniem wody daje masę twardniejącą zarówno w powietrzu jak i pod wodą, posiadającą właściwość wiązania i spajania materiałów budowlanych. Surowcem do produkcji cementu portlandzkiego są wapienie (głównie CaCO_3), piasek (głównie SiO_2), popioły lotne (np. z elektrociepłowni), itp. Po zmieleniu tych surowców (w odpowiedniej proporcji) w młynach kulowych i wypaleniu (stapianiu, spiekaniu) w temperaturze ok. 1725 K powstaje produkt zawierający ok. 60-66% CaO , 18-25% SiO_2 oraz po kilka procent Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O . Dwa pierwsze składniki tworzą ok. 90% masy cementu, któremu przypisuje się (przybliżony) wzór $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

pH roztworu wodnego, powstałego ze zmieszania cementu z wodą (wyciągu wodnego) wynosi ok. 12. Ta zasadowość wynika głównie z dysocjacji Ca(OH)_2 , tj. produktu hydratacji tlenku wapnia



Dodatek pyłu metalicznego glinu do cementu powoduje jego spulchnianie; powstaje tu tzw. gazobeton. Spulchnianie to jest wynikiem reakcji (10.1) oraz reakcji:



w których wywiązuje się wodór.

W wyniku działania na cement kwasów mineralnych (HCl, HNO₃, H₂SO₄) powstaje koloidalny osad krzemionki, SiO₂ · xH₂O, natomiast pozostałe jony (Ca⁺², Al⁺³, Fe⁺³, Mg⁺², Na⁺¹, K⁺¹) przechodzą do roztworu. Pod działaniem H₂SO₄, znaczna część jonów wapnia wiąże się w osad CaSO₄.

10.3. Analiza cementu

Analiza chemiczna cementu polega głównie na oznaczeniu krzemu, wapnia, magnezu, glinu, żelaza i siarczanów, a uzyskane wyniki przelicza się na zawartość odpowiednich tlenków. Przy pełnej analizie chemicznej cementu oznacza się również inne składniki.

Analiza cementu obejmuje oznaczenie (a) strat po prażeniu oraz określenie zawartości: (b) SO₃, (c) SiO₂ i innych składników nierozpuszczalnych w HCl; (d) CaO; (e) MgO; (f) Fe₂O₃; (g) Al₂O₃. Główne składniki cementu oznacza się wg schematu przedstawionego w tablicy 10.1.

10.3.1. Oznaczanie strat po prażeniu

Zasada oznaczenia polega na wyprażeniu cementu w temperaturze 1050-1100 °C i obliczeniu strat z różnicy mas preparatu przed i po prażeniu.

Wykonanie oznaczenia

W dwóch wyprażonych do stałej masy tyglach porcelanowych odważyć po ok. 1 g cementu z dokładnością ±0,1 mg. Tygle z zawartością prażyć w temperaturze 1050-1100 °C przez 60 min i po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć.

Stratę po prażeniu (x) należy obliczyć w procentach wg wzoru:

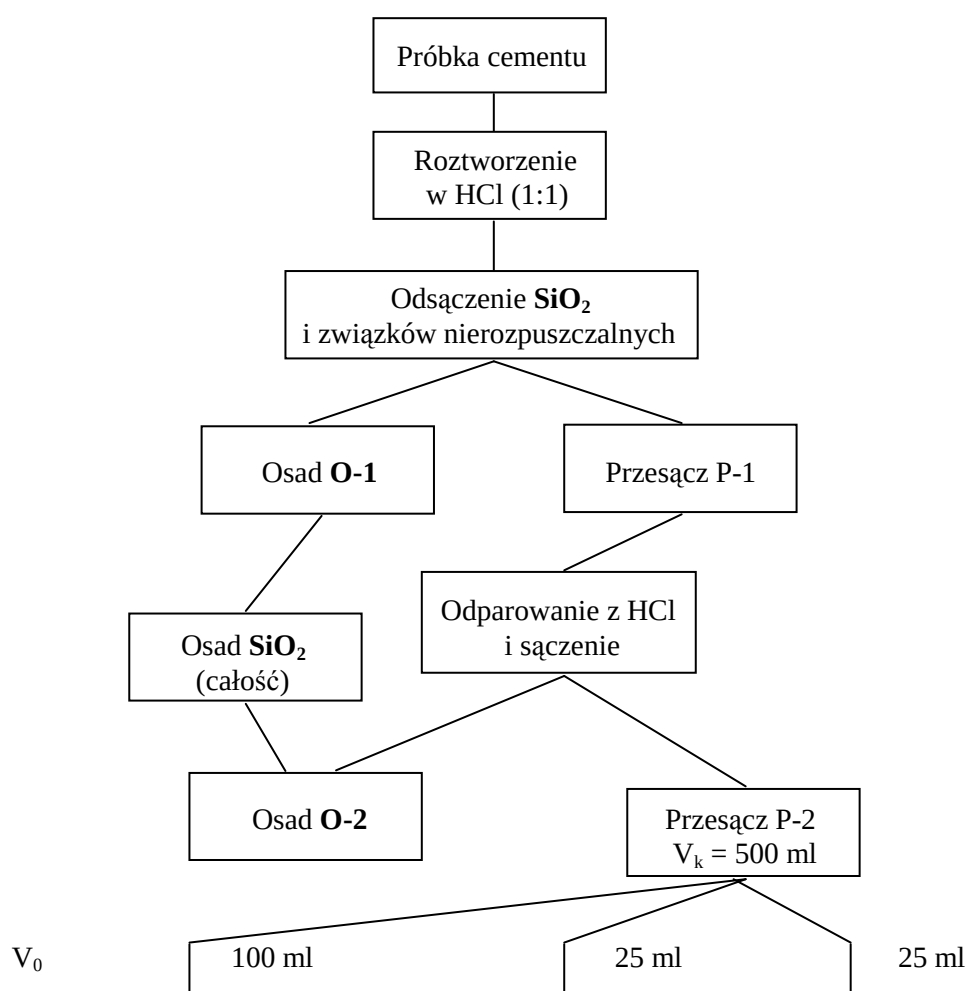
$$x = 100 \cdot (m_0 - m_1) / m_0 \quad [\%] \quad (10.2)$$

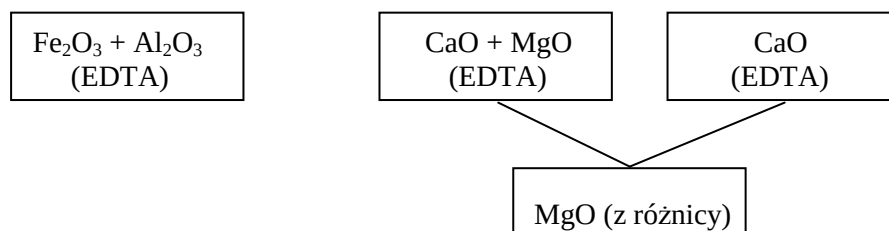
gdzie:

m_0 – masa [g] tygla z odważką próbki,
 m_1 – masa [g] tygla z wyprażoną próbką.

Tablica 10.1

Schemat chemicznej analizy głównych składników cementu





Za wynik analizy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników obu oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,3% wartości bezwzględnej.

10.3.2. Oznaczanie SO_3

Jony siarczanowe(VI) obecne w roztworze otrzymanym po rozłożeniu cementu kwasem solnym ($\text{pH} = 1-1,5$) wytrąca się roztworem chlorku baru, w temperaturze wrzenia. Zawartość siarczanów wyraża się w % SO_3 .

Odczynniki i roztwory:

- HCl, stężony ($d = 1,18-1,19 \text{ g/ml}$),
- HCl, roztwór 1:1 (v/v),
- BaCl_2 , roztwór 5%,
- NH_3 , roztwór 1:16 (v/v),
- AgNO_3 , roztwór 5%, zakwaszony HNO_3 .

Wykonanie oznaczenia

Próbkę $1 \pm 0,05 \text{ g}$ cementu, odważoną z dokładnością $\pm 0,1 \text{ mg}$, umieścić w zlewce o pojemności 250 ml i dodać ok. 90 ml wody destylowanej. Dodać 10 ml stężonego HCl. Mieszając pręcikiem szklanym, ogrzać zawartość zlewki prawie do wrzenia i pozostawić w tej temperaturze przez 15 min, po czym przesączyć mieszaninę przez twardy sączek do zlewki o pojemności 400 ml. Pozostałość na sączku przemywać gorącą wodą aż do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Przesączyć rozcieńczyć do ok. 250 ml, doprowadzić roztwór do $\text{pH} 1-1,5$ przez dodanie kwasu solnego lub amoniaku. Ogrzać roztwór do wrzenia i gotować przez 5 min. Do otrzymanego, klarownego roztworu dodać kroplami roztwór BaCl_2 w nadmiarze, energicznie mieszając i utrzymując mieszaninę w stanie wrzenia jeszcze przez 15 min, po czym zlewkę z mieszaniną przykrytą szkiełkiem zegarkowym pozostawić na łaźni wodnej w temperaturze ok. 60°C . Osad BaSO_4 przemyć dwukrotnie przez dekantację i następnie przenieść ilościowo na sączek z twardej bibuły, po czym przemywać go gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe (próba z AgNO_3).

Sączek z osadem umieścić w przygotowanym tyglu porcelanowym lub kwarcowym, ostrożnie spalać w niskiej temperaturze, przy dostępie powietrza. Prażyć osad w temperaturze 925 °C, do osiągnięcia stałej masy.

% SO₃ oblicza się ze wzoru

$$\% \text{SO}_3 = 34,3 \cdot \frac{m}{m_0} \quad [\%] \quad (10.3)$$

gdzie:

m – masa [g] wyprażonego osadu **BaSO₄**,

m₀ – masa [g] próbki cementu.

10.3.3. Oznaczanie rozkładalnych krzemianów

Zasada oznaczenia polega na rozłożeniu krzemianów pod działaniem stężonego kwasu solnego i wytrąceniu kwasu krzemowego (**SiO₂ · H₂O**) w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego, w temperaturze wrzenia. Osad po odsączeniu i przemyciu oznacza się grawimetrycznie w postaci **SiO₂**.

Odczynniki i roztwory:

HCl, stężony (d = 1,18 - 1,19 g/ml)

HCl, roztwór 1:1 (v/v).

Wykonanie oznaczenia

Pobrać próbkę cementu o masie ok. 1 g odważoną z dokładnością ±0,1 mg i przenieść ją do parownicy porcelanowej. Zadać 20 ml kwasu solnego i ogrzewać na łaźni wodnej, stale mieszając, do całkowitego odparowania roztworu. Zwilżyć suchą masę stężonym HCl, przykryć parowniczkę szkiełkiem zegarkowym i pozostawić na 10-20 min w temperaturze pokojowej. Po dodaniu 100 ml wrzącej wody utrzymywać mieszaninę w stanie wrzenia przez 15-20 min; następuje wówczas wyługowanie rozpuszczonych substancji. Powstały osad kwasu krzemowego pozostawić do opadnięcia i zlać ciecz znad osadu przez średni sączek z bibuły. Przemywać osad przez dekantację 3-4 razy małymi porcjami gorącej wody, przenieść osad na sączek i przemywać osad wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe. W przesączu (P-1) może znajdować się jeszcze około 5% kwasu krzemowego. Aby wydzielić kwas krzemowy z roztworu należy przesącz odparować na łaźni wodnej do sucha. Następnie ogrzewać w suszarce w temperaturze 110-120 °C przez 1:2

godziny. Po ostygnięciu zwilżyć osad kilkoma ml stężonego HCl, pozostawić na 15 min (po dłuższym czasie, może nastąpić przejście części SiO_2 do roztworu). Zalać osad gorącą wodą, zagotować i sączyć przez nowy sączonek do kolby miarowej o pojemności 500 ml (przesącz P-2). Osad przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Przesącz P-2, zawierający pozostałe składniki cementu, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzupełnić wodą do kreski. Oba przemyte osady, zawierające praktycznie całość krzemionki w próbce, przenieść do tygla porcelanowego wyprażonego uprzednio do stałej masy, spalić ostrożnie mokre sączki i prażyć w temperaturze $1175 \pm 25^\circ\text{C}$ przez 0,5 godz; po ochłodzeniu w ekzykatorze zważyć i ponownie prażyć do uzyskania stałej masy. Zawartość SiO_2 , wyrażona w procentach, wynosi

$$\% \text{SiO}_2 = 100 \cdot m_1 / m_0 \quad [\%] \quad (10.4)$$

gdzie:

m_1 – masa [g] SiO_2 oznaczona wg przepisu,

m_0 – masa [g] próbki badanej.

10.3.4. Oznaczanie tlenków wapnia i magnezu

Metoda polega na miareczkowaniu jonów wapnia roztworem EDTA przy $\text{pH} = 12-13$ wobec kalcesu jako wskaźnika oraz sumy wapnia i magnezu przy $\text{pH} = 10$ wobec wskaźnika mieszanego (o składzie podanym niżej), po uprzednim zamaskowaniu przeszkadzających jonów trójetanoloamina. Zawartość magnezu oblicza się z różnicy objętości roztworu EDTA użytego w obydwu miareczkowaniach. Wyniki podaje się w % CaO i % MgO.

Odczynniki i roztwory:

NaOH, roztwór 1 mol/l,

NaOH, roztwór 15%,

EDTA, roztwór 0,04 mol/l,

NH_3 , roztwór 1:1,

trójetanoloamina, roztwór 1:1,

kalces, roztwór stały (1:100) w NaCl,

wskaźnik mieszany (0,1 g metaloftaleiny + 0,02 g czerwieni etylowej + 0,03 g zieleni naftalowej w 10 g NaCl).

Wykonanie oznaczenia CaO

Z przesączu P-2, po oddzieleniu SiO_2 i części nierozpuszczalnych, pobrać pipetą 2 próbki o objętości 25 ml każda i przenieść je do kolb stożkowych o pojemności 500 ml. Jedna z próbek stanowi próbę kontrolną do wyznaczania objętości NaOH potrzebnej do zobojętnienia roztworu.

Próbkę w kolbie rozcieńczyć wodą, dodać 3 krople oranżu metylowego i dodawać roztwór NaOH kroplami, do pierwszej zmiany barwy. Do próbki w drugiej kolbie dodać wyznaczoną uprzednio objętość roztworu NaOH, rozcieńczyć wodą, dodać 10 ml roztworu trójetanoloaminy i mieszać przez 2 min. Dodać z biurety roztwór EDTA, w ilości mniejszej o kilka ml od przewidywanej, następnie 20 ml 15% roztworu NaOH, szczyptę kalcesu i domiareczkować EDTA. Pod koniec miareczkowania, roztwór EDTA dodawać powoli do zmiany barwy z czerwono fioletowej na niebieską. Wynik (V_1) stanowi średnia z dwóch równoległych oznaczeń.

% CaO oblicza się ze wzoru

$$\% \text{ CaO} = 100 \cdot 20 \cdot V_1 \cdot T_1 / m_0 \quad [\%] \quad (10.5)$$

gdzie: V_1 – objętość [ml] roztworu EDTA, T_1 – miano wyrażone w gramach CaO przypadającego na 1 ml roztworu EDTA; m_0 – masa [g] próbki badanej.

Wykonanie oznaczenia MgO

Pobrać 25 ml przesączu P-2, zobojętnić próbkę uprzednio wyznaczoną objętością roztworu NaOH. Dodać 10 ml roztworu trójetanoloaminy, mieszać przez 2 min, a następnie dodać objętość roztworu EDTA zużytego do zmiareczkowania wapnia. Po dodaniu 10-15 ml roztworu amoniaku oraz wskaźnika mieszanego, miareczkować roztworem EDTA do zaniku różowej barwy. Wynik (V_2) stanowi średnia z dwóch równoległych oznaczeń. % MgO oblicza się ze wzoru

$$\% \text{ MgO} = 100 \cdot 20 \cdot (V_2 - V_1) \cdot T_2 \quad [\%] \quad (10.6)$$

gdzie:

V_2 – objętość [ml] EDTA zużytego do zmiareczkowania wapnia i magnezu;

V_1 – objętość [ml] EDTA zużytego do zmiareczkowania wapnia;

T_2 – miano roztworu EDTA wyrażone w gramach tlenku magnezu na ml roztworu [g/ml];

m_0 – masa [g] próbki badanej.

10.3.5. Oznaczanie tlenków żelaza(III) i glinu

Oznaczenie polega na miareczkowaniu jonów żelazowych za pomocą EDTA, przy pH = 1,5 wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika, a następnie – po doprowadzeniu pH roztworu do 3,2 – jonów glinu wobec układu wskaźnikowego: PAN + wersenian miedzi.

Odczynniki i roztwory:

Błękit bromofenolowy	– roztwór 0,1% w (m/v) alkoholu etylowym
Kwas octowy lodowaty	– cz.d.a.
Kwas salicylowy	– wskaźnik, roztwór 5% (m/v) w alkoholu etylowym
HCl	– roztwory: 1:1 (v/v) i 0,1 mol/l
Octan amonowy	– roztwór 25% (m/m)
Roztwór buforowy	– pH = 1,5
EDTA	– roztwór 0,01 mol/l
Wersenian miedzi(II)	– wskaźnik
NH ₃	– roztwór (1:1) (v/v)
PAN	– wskaźnik, roztwór 0,1% (m/v) w alkoholu etylowym

Wykonanie oznaczenia

Próbkę $V_p = 100$ ml przesącza P-2, po oddzieleniu krzemionki i części nierozpuszczalnych, rozcieńczyć w kolbie stożkowej wodą do 200 ml i dodać kilka kropli błękitu bromofenolowego. Dodać kroplami roztwór amoniaku do zmiany zabarwienia z lekko żółtego na niebieskie, a następnie wprowadzić 20 ml 0,1 mol/l HCl i 15 ml roztworu buforowego o pH = 1,5 oraz 10-15 kropli kwasu salicylowego. Roztwór ogrzać do 40-50 °C i miareczkować 0,01 mol/l EDTA, do zmiany zabarwienia z fioletowego na żółte; V_{k1} – objętość [ml] zużytego EDTA. W czasie miareczkowania należy utrzymywać temperaturę roztworu ok. 40-50 °C. Następnie do tego samego roztworu dodać kroplami roztwór octanu amonowego, do trwałego zabarwienia fioletkowiebieskiego oraz 5 ml lodowatego kwasu octowego, 3 krople wersenianu miedzi i wskaźnik PAN, do różowego zabarwienia. Roztwór ogrzać do wrzenia (przez 20 s.) i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy fioletkorożowej na bladożółtą. W trakcie miareczkowania utrzymywać roztwór w stanie wrzenia. Przy powtórным pojawieniu się różowego zabarwienia należy dodawać kroplami EDTA do otrzymania barwy słomkowożółtej, utrzymującej się przez co najmniej 1 minutę. Stąd obliczamy:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 \cdot 5 \cdot V_{k1} \cdot T_1 / m_0 \quad [\%] \quad (10.7)$$

gdzie: V_{k1} – objętość [ml] roztworu EDTA, T_1 – miano wyrażone w g Fe_2O_3 na 1 ml roztworu EDTA.

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 100 \cdot 5 \cdot V_{k2} \cdot T_2 / m_0 \quad [\%] \quad (10.8)$$

gdzie: V_{k2} – objętość [ml] roztworu EDTA; T_2 – miano wyrażone w g Al_2O_3 na 1 ml roztworu EDTA.

10.3.6. Uwagi

Większość krzemianów występujących w przyrodzie nie ulega całkowitemu rozkładowi w środowisku kwaśnym. Należy wówczas przeprowadzić je w formy rozkładalne w kwasach, poprzez stapianie ich z alkalicznym topnikiem, np. Na_2CO_3 , mieszaninie $Na_2CO_3+K_2CO_3$, Na_2O_2 , $NaOH$ (cz.d.a.); stapianie przeprowadza się w tyglu platynowym. Otrzymany stop roztwarza się w kwasie solnym (1:1) i postępuje dalej jak w przepisie podanym wyżej. Osad ten może zawierać również tlenki tytanu, glinu, itd. Aby uzyskać SiO_2 w postaci czystej, należy zanieczyszczony krzemian traktować mieszaniną kwasów: HF i H_2SO_4 ; krzemionka przechodzi wtedy w lotny SiF_4 . Pozostałość praży się do uzyskania stałej masy (tlenki metali). Strata masy osadu jest równoważna masie czystej krzemionki.

Rozdział 11

Statystyczne metody opracowywania danych

11.1. Rozkład Gaussa

Pomiar dowolnej wielkości mierzalnej badanego układu podlega zawsze wpływowi różnych (określonych i nieokreślonych) czynników. Czynniki te można podzielić na podlegające sterowaniu i zakłócenia (szumy). Szumy, mimo wysiłków czynionych w kierunku ich zminimalizowania, nie mogą być wyeliminowane całkowicie, a otrzymane wyniki są jedynie przybliżeniem wartości prawdziwych.

Natura zakłóceń wpływających na układ badany jest różnorodna. Jednym z rodzajów szumu są fluktuacje zachodzące w elementach urządzeń elektronicznych. Zjawiska te tworzą tzw. *biały szum gaussowski*. Szum ten opisuje krzywa rozkładu normalnego Gaussa, opisana funkcją gęstości

$$f(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \cdot \exp\left\{-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (11.1)$$

gdzie: x_0 jest sygnałem w nieobecności szumu, $x = x(t)$ – sygnałem w chwili t , σ^2 – jest wariancją.

Innym rodzajem błędu jest błąd systematyczny; dotyczy on także oznaczeń analitycznych. Na przykład, błąd systematyczny w analizie grawimetrycznej może wynikać ze znaczącej rozpuszczalności osadu lub współstrącenia składników towarzyszących analitowi.

W rozważaniach statystycznych stosuje się następujące pojęcia podstawowe:

- populacja generalna,
- próbka (reprezentatywna), jako część populacji generalnej,
- próbka analityczna, jako część próbki użytej w jednostkowej analizie (pojedynczym oznaczeniu analitycznym).¹

Wyniki pomiarów, wykonanych na próbkach analitycznych, podlegają opracowaniu statystycznemu.

¹ Patrz p. 1.8.2.1.

11.2. Podstawowe wielkości stosowane w statystyce

x – zmienna losowa;

x_0 – wartość prawdziwa zmiennej x ;

$x_1, x_2, \dots, x_N$ – wartości (wyniki pomiarów) zmiennej x ; zakłada się, że wartości te podlegają rozkładowi normalnemu;

N – liczba pomiarów zmiennej x ;

$$\bar{x} = 1/N \cdot \sum_{j=1}^N x_j \text{ – wartość średniej arytmetycznej;} \quad (11.2)$$

$$s^2 = \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2 / (N - 1) \text{ – wariancja z próbki;} \quad (11.3)$$

$$\Delta_j = x_j - x_0 \text{ – błąd bezwzględny } j\text{-tego wyniku pomiarowego, } j \in \langle 1, N \rangle;$$

$$\Delta = \bar{x} - x_0 \text{ – błąd bezwzględny analizy;} \quad (11.4)$$

Δ/x_0 – błąd względny analizy próbki;

$$s = (s^2)^{1/2} \text{ – odchylenie standardowe;} \quad (11.5)$$

s/x_0 – względne odchylenie standardowe.

Przykład. W grawimetrycznym oznaczaniu cynku jako oksynianu cynku ZnL_2 otrzymano następujące wyniki (określone w g Zn, w przeliczeniu na 5.0000 g roztworu):

$$x_1 = 0,03872, x_2 = 0,03884, x_3 = 0,03874, x_4 = 0,03883 \quad (N = 4)$$

Prawdziwa zawartość [g] Zn w 5,0000 g roztworu: $x_0 = 0,03902$.

$$\bar{x} = 1/4 \cdot (0,03872 + 0,03884 + 0,03894 + 0,03863) = 0,03878$$

$$\Delta/x_0 = -0,62\%$$

$$s^2 = 1,84 \cdot 10^{-8}, s = 1,36 \cdot 10^{-4}, s/x_0 = 0,35\%$$

11.2.1. Rekurencyjny sposób obliczania wartości średniej i wariancji

Wartość średnią $\bar{x}$ i wariancję s^2 można obliczać również w sposób rekurencyjny. Zasadę obliczeń rekurencyjnych zilustrujemy najpierw przykładem obliczania wartości średniej z serii pomiarów. Wartość średnia z N wartości x_i ($i = 1, \dots, N$), $\bar{x} = \bar{x}(N)$, jest dana wzorem (11.2). Po dodaniu wyniku x_{N+1} do istniejącego zbioru danych, zwykło się powtarzać procedurę obliczania średniej $\bar{x}(N+1)$ *en bloc*, z wykorzystaniem całego zbioru danych ($x_1, \dots, x_{N+1}$), użytego we wzorze

$$\bar{x}(N+1) = (N+1)^{-1} \cdot \sum_{j=1}^{N+1} x_j$$

Alternatywną, rekurencyjną formułą do obliczenia $\bar{x}(N+1)$ jest wzór

$$\bar{x}(N+1) = \bar{x}(N) + (N+1)^{-1} \cdot (x_{N+1} - \bar{x}(N)) \quad (11.6)$$

wykorzystujący tylko wartość średnią $\bar{x}(N)$ z wartości pomiarowych ($x_1, \dots, x_N$). Wzór (11.6) otrzymujemy z ciągu przekształceń:

$$(N+1) \cdot \bar{x}(N+1) = \sum_{i=1}^{N+1} x_i = \sum_{i=1}^N x_i + x_{N+1} = N \cdot \bar{x}(N) + x_{N+1} =$$

$$(N+1) \cdot \bar{x}(N) + x_{N+1} - \bar{x}(N)$$

i podzielenia stron przez $N+1$.

Wariancja obliczona na podstawie N wartości liczbowych x_j wynosi $s^2(N) = (N-1)^{-1} \cdot \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x}(N))^2$. Można wykazać, że

$$s^2(N+1) = (1-1/N) \cdot s^2(N) + (N+1)^{-1} \cdot (x_{N+1} - \bar{x}(N))^2 \quad (11.7)$$

11.2.2. Dokładność a precyzja

W potocznym użyciu, pojęcia te są niejednokrotnie traktowane jak synonimy, co nie jest poprawne. Aby wskazać różnicę między tymi pojęciami – traktowanymi jako wielkości posiadające wartości liczbowe – założmy, że w wyniku N pomiarów wielkości x (np. stężenia), wykonanych na identycznych *a priori* próbkach analitycznych i w identycznych warunkach, uzyskano wyniki $x_1, x_2, \dots, x_N$. Niech prawdziwa wartość zmiennej x wynosi x_0 . Proste przekształcenie: $x_j - x_0 = (x_j - \bar{x}) + (\bar{x} - x_0)$ pozwala stwierdzić, że średnia arytmetyczna, $\bar{x}$, z sumy kwadratów odchyłeń poszczególnych wyników pomiaru $\{x_j \mid j \in \langle 1, N \rangle\}$ od wartości prawdziwej x_0 , wynosi

$$\overline{SS} = 1/N \cdot \sum_{j=1}^N (x_j - x_0)^2 = (\bar{x} - x_0)^2 + (1 - 1/N) \cdot s^2 \quad (11.8)$$

gdzie $\bar{x}$ i s^2 są określone wzorami (11.2) i (11.3). Błąd bezwzględny $\Delta = \bar{x} - x_0$ określa dokładność (wzór 11.4), natomiast odchylenie standardowe s (wzór 11.5) charakteryzuje precyzję pomiaru. Określona wzorem (11.8) wartość $\overline{SS}$ traktuje dokładność i precyzję niemal równorzędnie, zwłaszcza przy większej liczbie N pomiarów $\{x_j\}$.

11.3. Testy istotności

11.3.1. Test Dixona

Test ten pozwala ocenić jako zbyt małe lub jako zbyt duże te wyniki, które istotnie odbiegają od pozostałych wyników, otrzymanych w identycznych *a priori* warunkach analizy danej próbki.

Ten test można zastosować dla $N \geq 3$ wyników, $x_1, x_2, \dots, x_N$. Wyniki te należy najpierw uporządkować w kolejności wartości rosnących²

$$x_1' \leq x_2' \leq \dots \leq x_{N-1}' \leq x_N'$$

Wynikiem odbiegającym może być x_N' lub x_1' . Gdy wynikiem odbiegającym jest x_N' , to oblicza się ułamek

$$Q = \frac{x_N' - x_{N-1}'}{x_N' - x_1'} \quad (11.9)$$

Alternatywnie, rozważa się ułamek

$$Q = \frac{x_2' - x_1'}{x_N' - x_1'} \quad (11.10)$$

w przypadku, gdy x_1' uznano jako wynik odbiegający. Wartość Q jest następnie porównywana z wartością $Q^* = Q(N, \alpha)$, odczytaną z tablicy 11.1 dla poziomu ufności α ; zwykle przyjmuje się wartości $\alpha = 0,95$ lub $\alpha = 0,99$. Jeśli $Q > Q^*$, to wynik uznany za odbiegający, np. x_N' , można odrzucić (na poziomie istotności α). Test Dixona można następnie zastosować dla wartości x_1' i/lub x_{N-1}' , itd. Dla zbioru pozostałych, nie odbiegających od siebie wartości $\{x_j' \mid j \in \langle 1, n \rangle\}$ można następnie obliczyć wartość średnią

$$\bar{x} = 1/n \cdot \sum_{j=1}^n x_j$$

Gdy w zbiorze $\{x_j' \mid j \in \langle 1, n \rangle\}$ nie ma wyników odbiegających, to $n = N$; tak więc $n \leq N$.

11.3.2. Test t-Studenta

Nie odbiegające od siebie wyniki x_j ($j = 1, \dots, n$) są podstawą określenia wartości średniej $\bar{x} = 1/n \cdot \sum_{j=1}^n x_j$ i wariancji $s^2 = \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 / (n - 1)$ (por. wzory 11.2 i 11.3) oraz odchylenia standardowego $s = \sqrt{s^2}$. Wyniki te można poddać ocenie statystycznej, z punktu widzenia oceny istotności różnicy między wartością średnią $\bar{x}$ a wartością prawdziwą x_0 .

Wprowadźmy zmienną t zdefiniowaną następująco

$$t = (x - \bar{x}) / (s/\sqrt{n}) = (x - \bar{x})\sqrt{n}/s \quad (11.11)$$

t jest zmienną w funkcji gęstości rozkładu t-Studenta

² ... lub malejących.

$$y = \Phi(t, f) = a \cdot (1 + t^2/f)^{-(f+1)/2} \quad (11.12)$$

Tablica 11.1

Wartości krytyczne Q_k testu Dixona dla kilku początkowych wartości liczby pomiarów (n)

Liczba wyników	Poziom istotności α		
n	0,10	0,05	0,01
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,780
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637

gdzie $a = (\pi f)^{-1/2} \cdot \Gamma((f+1)/2) / \Gamma(f/2)$, $\Gamma(x)$ określa tzw. funkcję gamma. Parametr f określa liczbę stopni swobody; w rozważanego przypadku, $f = n-1$ (gdy wartość średnią i wariancję ocenia się dla tej samej próbki). Z (11.10) wynika, że funkcja $y = \Phi(t, f)$ jest parzysta i symetryczna względem $t = 0$, $\Phi(-t, f) = \Phi(t, f)$, a przy tym znormalizowana, tj.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(t, f) dt = 1 \quad (11.13)$$

niezależnie od wartości f . Funkcja $\Phi(t, f)$ jest gęstością prawdopodobieństwa zmiennej t , przy czym całka

$$\int_{-t(\alpha, f)}^{t(\alpha, f)} \Phi(t, f) dt = \alpha \quad (11.14)$$

określa prawdopodobieństwo α , że zmienna t przyjmuje wartości z przedziału $< -t(\alpha, f), t(\alpha, f) >$. To prawdopodobieństwo α nazywa się poziomem ufności, a liczba $t(\alpha, f)$ jest krytyczną wartością t odpowiadającą temu prawdopodobieństwu. Najczęściej przyjmuje się poziom ufności $\alpha=0,95$ (=95%). Oznacza to, że – z prawdopodobieństwem $\alpha = 95\%$ – wartość t mieści się w przedziale

$$< -t(0,95, f), t(0,95, f) >$$

co w kontekście ze wzorem (11.11) sprowadza się do nierówności

$$-t(0,95, f) < (x - \underline{x}) \cdot \sqrt{n}/s < t(0,95, f)$$

czyli

$$|x - \underline{x}| < t(0,95, f) \cdot s/\sqrt{n} \quad (11.15)$$

Wartości $t(\alpha, f)$ są stabelaryzowane dla różnych wartości α i f (tablica 11.2). Gdy nierówność (11.15) jest spełniona, dla $\alpha = 0,95$, można – z prawdopodobieństwem (ufnością) 95% – ocenić różnicę między $\underline{x}$ i x_0 jako nieistotną. W przeciwnym przypadku, tj. dla $|x - \underline{x}| > t(0,95, f) \cdot s/\sqrt{n}$, różnica między x i $\underline{x}$ jest istotna; wartość średnią $\underline{x}$ uważa się wówczas jako obciążoną błędem systematycznym.

Tablica 11.2

Krytyczne wartości zmiennej $t = t(\alpha, f)$ w rozkładzie t-Studenta

Liczba stopni swobody, f	$t(\alpha, f)$	
	$\alpha = 0,95$	$\alpha = 0,99$
1	12,71	63,66
2	4,303	9,925
3	3,182	5,841
4	2,776	4,604
5	2,571	4,032
6	2,447	3,707
∞	1,960	2,576

Z (11.15) wynika nierówność

$$\underline{x} - t(0,95, f) \cdot s/\sqrt{n} < x < \underline{x} + t(0,95, f) \cdot s/\sqrt{n} \quad (11.16)$$

określająca granice przedziału ufności

$$< \underline{x} - t(0,95, f) \cdot s/\sqrt{n}, \underline{x} + t(0,95, f) \cdot s/\sqrt{n} > \quad (11.17)$$

wyników z wartością średnią $\underline{x}$ i odchyleniem standardowym s , otrzymanymi na podstawie n pomiarów wartości x (dla tej samej próbki i w tych samych warunkach).

Przykład. Ocenimy różnicę między wartościami $\underline{x}$ i x_0 w przykładzie zamieszczonym w p. 11.2. Mamy stąd: $\underline{x} = 0,03878$, $x_0 = 0,03902$, $|x_0 - \underline{x}| = 2,4 \cdot 10^{-4}$. $s = 1,36 \cdot 10^{-4}$, $n = 4$, $f = n-1 = 3$,

$$t(\alpha, f) \cdot s/\sqrt{n} = 3,182 \cdot 1,36 \cdot 10^{-4}/\sqrt{4} = 2,2 \cdot 10^{-4} \quad \text{dla } \alpha = 95\%$$

$$t(\alpha, f) \cdot s/\sqrt{n} = 5,841 \cdot 1,36 \cdot 10^{-4}/\sqrt{4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \quad \text{dla } \alpha = 99\%$$

Z porównania danych na bazie wzoru (11.15) wynika, że różnica między $\bar{x}$ a x_0 jest istotna na poziomie ufności $\alpha = 95\%$ (gdyż $2,4 \cdot 10^{-4} > 2,2 \cdot 10^{-4}$) i nieistotna na poziomie ufności $\alpha = 99\%$ (gdyż $2,4 \cdot 10^{-4} < 4,0 \cdot 10^{-4}$). Należy przy tym zauważyć, że duży rozrzut wyników pomiaru (mała precyzja) sankcjonuje duże różnice między wartościami: średnią ($\bar{x}$) i oczekiwaną (x_0).

Analizy chemiczne mają niejednokrotnie na celu sprawdzenie dokładności i precyzji dwóch metod analitycznych. Na przykład, porównuje się wyniki grawimetrycznego oznaczania Al w postaci Al_2O_3 i oksynianu glinu, otrzymanych dla próbek do analizy pobranych np. z tej samej butli. Szczegółowej ocenie poddaje się wartości średnie i wariancje tych metod.

11.3.3. Porównanie dwóch wartości średnich

Test t-Studenta stosuje się również do porównania dwóch średnich dla próbek pochodzących z populacji generalnych o rozkładzie normalnym. W podany niżej sposób można porównać średnie otrzymane (a) dla dwóch metod analizy danego składnika, (b) przez dwóch pracowników, (c) w dwóch różnych warunkach, (d) w dwóch laboratoriach. Załóżmy więc, że otrzymano wyniki:

$$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n} \quad \text{oraz} \quad x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2m}$$

scharakteryzowane wartościami: średnich ($\bar{x}_1$ i $\bar{x}_2$) oraz wariancji (s_1^2 i s_2^2):

$$\bar{x}_1 = 1/n \cdot \sum_{j=1}^n x_{1j}, \quad s_1^2 = (n-1)^{-1} \cdot \sum_{j=1}^n (x_{1j} - \bar{x}_1)^2$$

$$\bar{x}_2 = 1/m \cdot \sum_{j=1}^m x_{2j}, \quad s_2^2 = (m-1)^{-1} \cdot \sum_{j=1}^m (x_{2j} - \bar{x}_2)^2$$

Aby stwierdzić, czy różnice między $\bar{x}_1$ i $\bar{x}_2$ są istotne czy nie, oblicza się wartość wyrażenia t

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{(ns_1^2 + ms_2^2)^{1/2}} \cdot \left(\frac{nm(n+m-2)}{n+m} \right)^{1/2} \quad (11.18)$$

i porównuje z wartością tablicową $t(\alpha, f)$ (tablica 11.2) dla liczby stopni swobody $f = n+m-2$. Gdy liczba oznaczeń jest jednakowa, $m = n$, to wzór (11.18) przyjmuje prostszą postać

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{(s_1^2 + s_2^2)^{1/2}} \cdot (n-1)^{1/2} \quad (11.19)$$

dla $f = 2n - 2$ stopni swobody.

11.3.4. Porównanie dwóch wariancji

Precyzję dwóch metod ocenia się na bazie testu F Snedecora-Fischera, przez porównanie wariancji (s_1^2 i s_2^2) wyników otrzymanych tymi metodami. Zakładając, że $s_1^2 > s_2^2$, oblicza się wartość wyrażenia

$$F = s_1^2/s_2^2$$

Tablica 11.3

Krytyczne wartości $F^* = F(f_1, f_2, \alpha)$ określone na poziomie ufności $\alpha = 0,95$ dla różnych par (f_1, f_2)

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6
1	161	200	216	225	230	234
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28

(tj. dla $F > 1$), którą porównuje się z wartością krytyczną $F^* = F(f_1, f_2, \alpha)$, określoną z rozkładu F-Snedecora, przy liczbach stopni swobody: $f_1 = n-1$ (dla licznika) i $f_2 = m-1$ (dla mianownika), na danym poziomie ufności α , zwykle $\alpha = 0,95$ (patrz tablica 11.3). Gdy $F > F^*$, to stwierdzamy, że wariancje różnią się istotnie między sobą. Nierówność $F \leq F^*$ jest natomiast podstawą stwierdzenia, że różnice w wariancjach nie są istotne.

Rozdział 12

Problemy

Problemy dotyczą praktycznych i teoretycznych aspektów klasycznej analizy chemicznej. Podzielono je na:

- (1) pytania (p. 12.1) dotyczące obserwacji prostych zjawisk i ich interpretacji, zasadniczo bez potrzeby posługiwania się obliczeniami rachunkowymi;
- (2) zadania (p.12.2) związane głównie z wyznaczaniem stężeń i oparte na stechiometrii reakcji;
- (3) zadania testowe nie wymagające obliczeń (p. 12.3);
- (4) zadania testowe, związane z prostymi obliczeniami (p. 12.4);
- (5) teksty do uzupełnienia (p. 12.5).

Uwagi

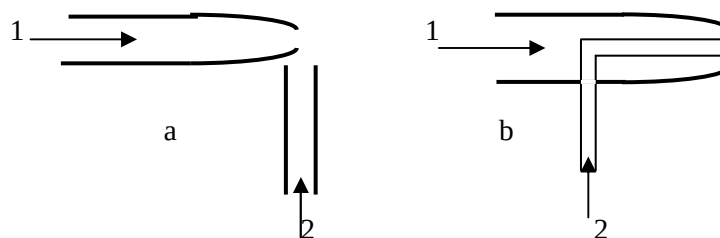
- W zadaniach testowych należy zaznaczyć tylko jedną opcję. W przypadku stwierdzenia kilku opcji poprawnych należy wskazać opcję najogólniejszą.
- W miejsce kolejnych symboli A1, A2, ... należy wpisać odpowiednie wyrazy. Ten sam symbol w innym miejscu danego tekstu oznacza ten sam wyraz, którego formę gramatyczną należy dostosować do aktualnego miejsca tekstu, by ten spełniał wszystkie wymogi poprawności w tym względzie.¹ Z wyrazów (lub złożów wyrazów) zapisanych w nawiasach i przedzielonych przecinkami należy wybrać te, które spełniają kryterium poprawności. Może się zdarzyć, że np. obie przedstawione opcje są prawdziwe lub prawdziwość jednej z opcji pozostaje w związku z inną opcją dokonaną w tym samym zdaniu.

W rozwiązaniu wielu problemów teoretycznych przydatne są podręczniki [1, 2, 4, 5] zamieszczone w spisie literatury.

¹ Teksty te mają za zadanie wykształcić zdolność aktywnego czytania tekstu, a znajdowanie tych samych symboli (Ai) w różnych częściach danego zadania (w różnym kontekście) stanowi czynnik ułatwiający rozwiązanie zadania (porównanie z rozwiązywaniem krzyżówki wydaje się tu zasadne).

12.1. Pytania

1. Obejrzyj ukształtowanie wewnętrznej powierzchni lejka analitycznego i lejka zwykłego (por. rys.1.1). Czy kształt tych powierzchni wpływa na efektywność sączenia, po prawidłowym umieszczeniu w nim sączka bibułowego?
2. Określ rolę segmentów wodnych przepływających przez nóżkę lejka analitycznego przy prawidłowo włożonym węń sączku bibułowym.
3. Wyjaśnij i porównaj zjawiska (a) wciągania zasysanej cieczy (wody) do pipety, w trakcie jej napełniania; (b) zasysania cieczy (2) za pomocą strumienia gazu (1) w układach przedstawionych poniżej.



4. Dlaczego po wykonaniu sączenia przez sączek szklany (tygiel Schotta) zaleca się odłączenie węża gumowego od kolby z tubusem przed zamknięciem dopływu wody wodociągowej?
5. Czy sączek szklany można (należy) zastosować do sączenia osadu zawierającego krzemionkę?
6. Jaka jest różnica między masą a ciężarem?
7. W jakich jednostkach wyraża się masę, a w jakich ciężar?
8. Określ podstawowe różnice między wagą analityczną i wagą techniczną.
9. Podaj dokładność wag analitycznych i wag technicznych.
10. Na czym polega właściwe ustawienie wagi analitycznej?
11. Kiedy i w jaki sposób uruchamia się wagę analityczną?
12. Co to jest punkt zerowy wagi i w jaki sposób wyznaczamy jego położenie?
13. Dlaczego odważników analitycznych nie wolno dotykać ręką?
14. Dlaczego odważniki analityczne i wagi podlegają okresowemu sprawdzeniu?
15. Załóżmy, że bańkę szklaną na szalce wagi równoważy dokładnie mała kulka metalowa umieszczona na drugiej szalce. Wagę przykryto kloszem, spod którego wypompowano powietrze. Czy wskazanie wagi ulegnie zmianie?

16. Co jest cięższe: 1 kg ołowiu, czy 1 kg waty?
17. Skalibrowano kolbę miarową za pomocą wody. Czy wynikami tej kalibracji można posłużyć się przy określaniu objętości (a) cieczy o temperaturze różnej od temperatury wody stosowanej przy tej kalibracji; (b) mleka; (c) stężonego roztworu KMnO_4 ; (d) zawiesiny?
18. Czy w kalibrowanej kolbie po napełnieniu jej wodą: (a) zewnętrzna, (b) wewnętrzna (szyjka) powierzchnia kolby musi być sucha?
19. Czy do kalibracji pipety jako zbiornika wypływającej z niej i ważonej wody najkorzystniejsze jest użycie: zlewki, erlenmajerki, czy kolby miarowej?
20. Czy do kalibracji pipety jako zbiornika wylanej z niej wody można użyć (a) kolbę wilgotną z zewnątrz, (b) kolbę suchą z zewnątrz lecz wilgotną wewnątrz, (c) kolbę suchą zewnątrz, lecz zawierającą wewnątrz pewną ilość wody?
21. Czy pipetę trzeba wysuszyć przed jej kalibracją?
22. Czy przy kalibracji pipety jej powierzchnia zewnętrzna może być wilgotna?
23. Jedną z opcji postępowania przy usuwaniu cieczy z (nie zamkniętej tłokiem) pipety zaleca dotknięcie, w ciągu kilku sekund, wewnętrznej ścianki zlewki (do której ciecz jest przenoszona) przewężoną końcówką pipety. (a) Czy to postępowanie jest do zaakceptowania? (b) Czy przy kalibracji można usunąć (przez wydmuchnięcie) wodę z przewężonej końcówki pipety? (c) Czy usuwanie bibułą cieczy z końcówki pipety jest konieczne? (d) Czy te sposoby postępowania wpływają na wartość współmierności (p. 1.5.1.3) kolby i pipety?
24. Ze zjawiskiem adhezji (przylegania) wody do szkła wiąże się tzw. błąd spływu. Czy w związku z tym wskazane jest szybkie usuwanie z pipety odmierzonej porcji cieczy (wody, roztworu).
25. Czy wartość współmierności kolby i pipety zależy od temperatury?
26. Porównaj zjawiska adhezji i kohezji.
27. Czy zabezpieczenie biurety przed zanieczyszczeniem (kurz) przez jej odwrócenie o 180° jest godne zalecenia?
28. Skomentuj poniższe informacje, (1) i (2), oraz podaj wynikający stąd sposób osuszania kolby miarowej.
 - (1) Miarowe naczynia szklane, np. kolby, rozszerzają się pod wpływem temperatury, wskutek czego zmienia się ich pojemność. Po oziębieniu do temperatury pokojowej, pojemność ta nie osiąga swej pierwotnej wartości, co określa się jako histerzę temperaturową.
 - (2) Aceton jest cieczą, której prężność pary w temperaturze pokojowej znacznie przewyższa prężność pary wodnej, a przy tym miesza się z wodą w każdym stosunku.

29. Osad łatwo opadający na dno można oddzielić od roztworu i przemywać przez dekantację, tj. przez ostrożne zlewanie cieczy znad osadu, zadanie nową porcją rozpuszczalnika i kilkakrotne powtórzenie tych operacji. Określ zalety i wady tego sposobu postępowania analitycznego.
30. Zamiast suszenia próbki skały dolomitowej do stałej masy zastosowano jej prażenie w płomieniu palnika gazowego. Czy otrzymany stąd wynik jest podstawą oceny wilgotności próbki? Uzasadnij odpowiedź.
31. Czy przed analizą zawartości wilgoci w próbce skały dolomitowej wskazane jest umieszczenie jej w eksykatorze?
32. Wodę inną od wody zawilgocenia i wody krystalizacyjnej określa się w grawimetrii jako wodę konstytucyjną. Tworzy się ona zwykle z grup hydroksylowych (OH) wchodzących w skład cząsteczek różnego typu, np. sacharozy. Czy usunięcie wody konstytucyjnej z cząsteczki wymaga zawsze prażenia próbki?
33. Czy osad strącony w celu analizy grawimetrycznej musi mieć skład stechiometryczny?
34. Sprecyzuj różnicę między zawilgoceniem a higroskopijnością ciała stałego.
35. Scharakteryzuj pojęcia: (a) odczynnik, (b) odczynnik do analizy jakościowej, (c) roztwór, (d) wzorzec analityczny; (e) roztwór wzorcowy, (f) roztwór buforowy; (g) mieszanina.
36. Mając do dyspozycji 6 eksykatorów: (1) pusty, (2) z bezwodnym $Mg(ClO_4)_2$, (3) z bezwodnym $CaCl_2$, (4) z $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, (5) z nasyconym roztworem $NaBr$, wskaż, w którym z nich należy umieścić (a) wyprażony preparat Fe_2O_3 , (b) boraks, (c) wysuszony osad dimetyloglioksymianu niklu przed ważeniem na wadze analitycznej.
37. Przy sporządzaniu roztworu wzorcowego, kolbę miarową z dokładnie odważoną substancją wzorcową uzupełniano wodą i przez nieostrożność dodano wodę nieco ponad poziom kreski określającej nominalną pojemność kolby. Czy taki roztwór można jeszcze uratować dla analizy?
38. Czy sporządzony roztwór wzorcowy należy bezwzględnie przenosić do suchej butelki? Rozważ osobno przypadki sporządzania roztworu wzorcowego z: (a) odważki wzorca pierwotnego, (b) odważki substancji nie będącej wzorcem pierwotnym, (c) stężonego roztworu kwasu.
39. NH_4SCN jest solą higroskopijną. Czy w związku z tym jest celowe: (a) odważanie tej soli na wadze analitycznej, z dokładnością ± 0.1 mg; (b) dokładne wymieszanie sporządzonego roztworu NH_4SCN przed jego mianowaniem?
40. Uzasadnij, który z roztworów: HCl , CH_3COOH , NH_3 , $NaOH$ ulega w większym stopniu zanieczyszczeniu dwutlenkiem węgla z powietrza.
41. W którym z roztworów: HCl , NH_3 , CH_3COOH , Br_2 , $NaCl$, Na_2SO_4 zmniejsza się stężenie odpowiedniego reagenta, jeśli jest on pozostawiony w otwartej butelce?

42. Ustawiono obok siebie otwarte butelki ze stężonymi roztworami NH_3 i HCl . Co stwierdzono? Jaki stąd wynika wniosek?
43. Dlaczego dodatek porcji stężonego H_2SO_4 do wody nie powoduje gwałtownego rozpryskiwania kwasu siarkowego?
44. Wewnętrzne ścianki naczynia, w którym przechowuje się nasycony roztwór NaOH należy pokryć warstwą parafiny. Dlaczego?
45. Woda stechiometryczna – to woda występująca w związku w ilości stechiometrycznej, jako woda hydratacyjna (w hydratách) lub jako woda konstytucyjna. Woda niestechiometryczna – to woda związana z ciałem stałym siłami adsorpcji, np. w zeolitach, woda zamknięta mechanicznie wewnątrz sieci krystalicznej (klatraty), bądź też woda zawilgocenia. W poniższym wykazie wskaż związki z wodą hydratacyjną i z wodą konstytucyjną: (a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, (b) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (e) AlOOH , (f) zeolity. Określ formy powstałe po oddzieleniu wody hydratacyjnej lub konstytucyjnej.
46. Czy zapis stężenia molowego w postaci (a) mol/dm^3 , (b) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$ jest wygodny w użyciu?
47. Czy stężenie (a) molowe, (b) molalne, (c) procentowe (m/m) jest wielkością zależną od temperatury?
48. Czy pojęcie stężenia molowego można odnieść do materii każdego rodzaju?
49. Zaleca się na ogół wyrażanie objętości w ml lub dm^3 , a nie w mililitrach i litrach. Dlaczego?
50. Czy pojęcia: gęstość, masa właściwa i ciężar właściwy są synonimami?
51. Czy b. mała wartość minimalnej rozpuszczalności danego osadu gwarantuje dokładne oznaczenie grawimetryczne składnika tworzącego ten osad?
52. Dlaczego dimetyloglioksym uważa się za kwas jednoprotonowy, mimo iż posiada dwa potencjalnie zdolne do odszczepienia wodory grup $-\text{OH}$ jako protony?
53. Przepisy do analizy grawimetrycznej zalecają dodatek roztworu HCl przed strącaniem osadu. Jaką rolę pełni HCl przy strącaniu (a) siarczanu baru, (b) dimetyloglioksymianu niklu? (c) Dlaczego nie zaleca się do tego celu roztworu NaCl ?
54. W jakich przypadkach dodatek dużego nadmiaru odczynnika strącającego nie jest zalecany przy ilościowym strącaniu osadu MeL_u i grawimetrycznym oznaczaniu jonów metalu w postaci osadu MeL_u ?
55. Wymień właściwości, jakie powinien spełniać osad zastosowany w analizie grawimetrycznej.
56. Dlaczego w przypadku przemywania osadu rozcieńczonym roztworem NH_3 zaleca się zakwaszenie porcji (kropli) przesącza roztworem kwasu azotowego?

57. Co to jest elektrogravimetria?
58. Czy po (a) całkowitym, (b) częściowym zobojętnianiu kwasu zasadą otrzymuje się roztwór obojętny?
59. Czy miareczkowanie można traktować jak dodatek wzorca?
60. Określ pojęcia: titrand i titrant. Czy określenia: (a) roztwór titranda, (b) roztwór titranta są poprawne?
61. Co określa termin reagent? Czy jest to dowolny związek, czy też substancja pozostająca w określonej relacji do analitu w danym układzie titrand+titrant?
62. Wartość liczby Avogadro nie występuje w definicji mola. Dlaczego?
63. Czy definicja równoważnika chemicznego wymaga koniecznie posługiwania się zapisem równania reakcji? Uzasadnij odpowiedź.
64. Skomentuj stwierdzenie, że „Do ustalenia punktu równoważnikowego stosuje się wskaźniki kwasowo-zasadowe – dobrane tak, by zmiana barwy wskaźnika występowała przy pH możliwie bliskim pH punktu równoważnikowego”.
65. Rozważ poprawność określeń: (a) stężenie molowe roztworu wynosi C mol/l; (b) C mol/l roztwór substancji X; (c) stężenie molowe substancji w roztworze wynosi C mol/l.
66. Czy w wyniku miareczkowania próbek pobranych z nie wymieszanego roztworu zawartego w kolbie miarowej i uzupełnionej wodą do kreski można otrzymać poprawny wynik?
67. Oceń, czy fenoloftaleinę można stosować jako wskaźnik przy mianowaniu roztworu HCl względem boraksu. Czy odpowiedź (twierdzącą, przeczącą) można podać już na podstawie pobieżnej oceny wartości stałych dysocjacji kwasu borowego?
68. Scharakteryzuj, w aspekcie obserwacji wizualnej, moment przejścia punktu o (a) $\text{pH} = 8,0$, (b) $\text{pH} = 4,4$ przy mianowaniu roztworu HCl względem Na_2CO_3 jako wzorca.
69. Czerwień metylowa zmienia barwę w zakresie $\text{pH} 4,4 - 6,2$. Korzystając z danych w tablicy 5.1, zaproponuj zmianę barwy wskaźnika, przy której błąd mianowania HCl względem Na_2CO_3 jako wzorca jest najmniejszy.
70. Czy przy mianowaniu roztworu NH_4SCN na wzorcowy roztwór AgNO_3 należy koniecznie odmierzyć wymaganą objętość 2 mol/l HNO_3 za pomocą pipety, czy wystarczy użyć do tego celu cylindra miarowego?
71. Pod pojęciem wskaźnika kwasowo-zasadowego kryją się zazwyczaj związki organiczne, których określona zmiana barwy lub natężenia barwy stanowi podstawę określenia punktu końcowego miareczkowania. W odleglejszej przeszłości stosowano także inne wskaźniki kwasowo-zasadowe [6]. W tym względzie rozważ możliwość zastosowania soli cynku jako wskaźnika przy miareczkowaniu HCl za pomocą NaOH.

72. Przedstaw rolę boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) w analizie kwaśnych roztworów na zawartość jonów Cl^- metodą Mohra.
73. Jakie przybliżenia zastosowano we wzorze $[\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] = (\text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV})/(\text{V}_0 + \text{V})$ określonym dla przypadku miareczkowania V_0 ml C_0 mol/l NaCl za pomocą V ml C mol/l AgNO_3 ?
74. Określ wpływ obecności buforu amoniakalnego na wynik oznaczania chlorków metodą Mohra.
75. Jony Fe^{+3} tworzą z SO_4^{2-} i Cl^- rozpuszczalne siarczany i chlorki. Czy można więc, dla zapobieżenia strącaniu się $\text{Fe}(\text{OH})_3$, zakwasić za pomocą H_2SO_4 lub HCl środowisko reakcji w metodzie Volharda?
76. Jak oznaczyć masę m [g] jonów SCN^- metodą Volharda, mając do dyspozycji: mianowane roztwory NH_4SCN i AgNO_3 oraz sól żelaza(III) i HNO_3 . (a) Czy roztwór AgNO_3 można tu odmierzyć cylindrem miarowym? (b) Czy roztwór HNO_3 należy tu dodać przed roztworem AgNO_3 ?
77. W metodzie Volharda do obojętnego roztworu próbki badanej dodaje się HNO_3 i sól żelaza(III). Czy kolejność dodawania tych odczynników jest istotna?
78. Dlaczego nie zaleca się sączenia roztworu KMnO_4 przez sączonek z bibuły (na etapie przygotowywania tego roztworu jako titranta)?
79. Dlaczego we wzorze (6.7) wprowadzono masę molową $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a nie $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?
80. W jaki sposób można sprawdzić, czy przechowywany w słoiku preparat KI nie utlenił się częściowo do jodu?
81. Jakie konsekwencje analityczne wynikają z użycia utlenionego preparatu KI w miareczkowaniu jodometrycznym?
82. Mianowany roztwór kompleksonianu magnezu sporządza się przez zmieszanie równoważnych pod względem liczby milimoli ilości odpowiednich składników: siarczany magnezu i wersenianu disodowego i doprowadzenie pH roztworu do wartości $8 \div 9$ wobec fenoloftaleiny. Jakie zabarwienie powinien przyjąć ten roztwór po dodaniu buforu amoniakalnego?
83. Skład cementu portlandzkiego można określić przybliżonym wzorem $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (składniki występujące w tym wzorze stanowią ok. 90% cementu). Po dodaniu wody i wymieszaniu, powstały roztwór staje się alkaliczny. Dlaczego? Napisz równania odpowiednich reakcji zachodzących w układzie.
84. 10 g cementu mieszało z ok. 0,2 g pyłu metalicznego glinu i zadano w zlewce ok. 20 ml wody. W trakcie łagodnego ogrzewania mieszanina pęcznieje. Wyjaśnij to zjawisko, kierując się sugestiami z zadania poprzedniego.

12.2. Obliczenia

85. Oblicz kąt wewnętrzny stożka lejka (rys.1.1) na bazie obliczeń wynikających ze sposobu złożenia sącza bibułowego na rys.1.8.
86. Pojemność [ml] kolby $100 \pm \delta$, a pojemności pipet (a) $10 \pm \gamma$ i (b) $25 \pm \gamma$, gdzie δ i γ są liczbami rzędu $0,05 \div 0,01$ ml. Oszacuj w obu przypadkach współmierność kolby i pipety.
87. Poziom (h, cm) cieczy w rurce szklanej o przekroju walca można określić z dokładnością $\pm 0,5$ mm. Określić odpowiedni błąd wyznaczenia pojemności, jeśli średnica d wewnętrznego przekroju rurki wynosi (a) 3 mm, (b) 1,5 cm.
88. Czy celowe jest wyznaczanie pojemności kolby 100 ml przez pomiar masy wody z dokładnością $\pm 0,1$ mg?
89. Czy w poleceniu „odważyć ok. 4 g substancji z dokładnością $\pm 0,1$ mg” tkwi wewnętrzna sprzeczność?
90. Temperatura ważonego przedmiotu jest wyższa od temperatury pokoju wagowego. Czy wyznaczona masa tego przedmiotu jest wówczas większa czy mniejsza od prawdziwej?
91. Czy przy wyznaczaniu współmierności kolby i pipety niezbędna jest znajomość temperatury i gęstości (d_w) wody?
92. Stężenie składnika w roztworze wynosi x mol/ml. Wyraż to stężenie w mmol/l.
93. Wyraż w ppm stężenie jonów Cl^{-1} w 10^{-4} mol/l roztworze wodnym HCl.
94. Liczba N_X pojedynczych indywiduów X (sztuk jonów, cząsteczek, ...) zawartych w objętości V 1 roztworu pozwala określić stężenie molowe C_X [mol/l]. Wykaż, że $C_X = N_X / (N_A V)$, gdzie N_A jest liczbą Avogadro.
95. Ile g NaCl znajduje się w 250 g 10% NaCl?
96. Ile (a) moli, (b) gramów NaCl należy użyć do przygotowania 250 ml roztworu chlorku sodowego o stężeniu 0,1 mol/l?
97. Oblicz objętość V [ml] wody, którą należy dodać do V_0 ml p% roztworu składnika X o gęstości d [g/ml], aby otrzymać roztwór o stężeniu C [mol/l]. Poprawkę na nieaddytywność objętości zaniedbać.
98. V ml roztworu składnika X o stężeniu molowym C_X i gęstości d [g/ml] zmieszano z m [g] p_0 % roztworu X a następnie dodano V_1 ml H_2O (gęstość d_w g/ml). Oblicz stężenie procentowe X w otrzymanym roztworze. Czy rodzaj rozpuszczalnika, za pomocą którego sporządzono odpowiednie roztwory wyjściowe, odgrywa tu istotną rolę?
99. W literaturze spotyka się niekiedy pojęcia masy formalnej (fm) i stężenia formalnego ($F = \text{fm/l}$), np. 1 fm = 58,443 g dla NaCl. Oblicz stężenie formalne NaCl w roztworze zawierającym 2 g NaCl w 250 ml roztworu.

100. $V_1 = 50$ ml $C_1 = 0,1$ mol/l roztworu KMnO_4 przeniesiono ilościowo pipetą do kolby na $V = 250$ ml i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Oblicz stężenie KMnO_4 w otrzymanym roztworze.

101. $V_1 = 50$ ml $C_1 = 0,1$ mol/l roztworu CuSO_4 przeniesiono ilościowo pipetą do kolby na $V = 250$ ml i uzupełniono C_2 mol/l roztworem HNO_3 do kreski. Oblicz stężenie miedzi(II) w otrzymanym roztworze.

102. 200 g 10% roztworu X zmieszano z 300 g 20% roztworu X. Oblicz stężenie procentowe (p) składnika X w otrzymanym roztworze.

103. Oblicz stężenie procentowe (p) składnika X w mieszaninie otrzymanej po zmieszaniu m_1 g $p_1\%$ roztworu X z m_2 g $p_2\%$ roztworu X.

104. Stosując oznaczenia z poprzedniego zadania (a) wykaż, że

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p - p_2}{p_1 - p}$$

(b) Czy wzór z poprzedniego zadania można przedstawić z użyciem znaków modułu (wartości bezwzględnej), tj.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{|p - p_2|}{|p_1 - p|}$$

105. Po zmieszaniu roztworów o gęstościach d_1 i d_2 [g/ml] otrzymano roztwór o gęstości d . Kiedy obowiązują zależności:

(a) $d = 2/(1/d_1 + 1/d_2)$; (b) $d > 2/(1/d_1 + 1/d_2)$; (c) $d < 2/(1/d_1 + 1/d_2)$.

106. Co wyraża wzór $m_1/m_2 = p/(p_1 - p)$ w kontekście ze wzorem podanym w zadaniu 104b?

107. V_1 ml $p_1\%$ roztworu X zmieszano z V_2 ml $p_2\%$ roztworu X. Oznaczając gęstości obu roztworów przez d_1 i d_2 [g/ml], oblicz stężenie procentowe (p) dla X w mieszaninie.

108. Zaniedbując efekt nieaddytywności objętości, oblicz stężenie molowe roztworu otrzymanego po zmieszaniu 150 ml roztworu X o stężeniu 0,01 mol/l z 250 ml roztworu X o stężeniu 0,05 mol/l.

109. Zaniedbując efekt nieaddytywności objętości, oblicz stężenie molowe (C) dla X w roztworze otrzymanym po zmieszaniu V_1 ml C_1 mol/l roztworu X z V_2 ml C_2 mol/l roztworu X.

110. Stosując oznaczenia z poprzedniego zadania (a) wykaż, że

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C}$$

(b) Czy wzór ten można przedstawić z użyciem znaków modułu (wartości bezwzględnej), tj.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{|C - C_2|}{|C_1 - C|}$$

(c) Co wyraża zależność $V_1/V_2 = C/(C_1 - C)$ w kontekście z powyższym wzorem?

111. V_1 ml C_1 mol/l roztworu zmieszano z V_2 ml roztworu nie zawierającego składnika X (np. rozcieńczono go czystym rozpuszczalnikiem). Oblicz stężenie C składnika X w tej mieszaninie, przy zaniedbaniu efektu addytywności objętości.
112. Jaką objętość wody należy dodać do V_0 ml C_0 mol/l roztworu X, aby otrzymać c_0 mol/l roztwór X? Poprawkę na nieaddytywność objętości zaniedbać.
113. W jakim stosunku mas należy zmieszać 10% NaCl i 25% NaCl aby otrzymać roztwór 20% NaCl?
114. W jakim stosunku objętości należy zmieszać 0,10 mol/l HCl i 0,02 mol/l HCl aby otrzymać roztwór 0,05 mol/l HCl?
115. Rozpuszczalność danej substancji w czystym rozpuszczalniku może różnić się znacznie od jej rozpuszczalności w odpowiednim roztworze; np. nasycony roztwór NaCl zawiera jedynie 0,11 g NaCl w 100 g 35,6% HCl ($d = 1,18$ g/ml). Oblicz stężenie molowe NaCl w tym roztworze.
116. Wodę królewską sporządzono przez zmieszanie V ml HNO_3 (100%, $d = 1,5129$ g/ml) z 3V ml HCl (38%, 1,1885 g/ml). Oblicz stężenie procentowe odpowiednich składników tej mieszaniny.
117. Jaką objętość wody należy dodać do V_0 ml C mol/l roztworu X aby otrzymać c mol/l roztwór X? Poprawki na nieaddytywność objętości zaniedbać.
118. Ciśnienie par rtęci wynosi $p(\text{Hg}) = 1,22 \cdot 10^{-3}$ mm Hg przy 20 °C. Wyraż w ppm stężenie Hg w suchym powietrzu, w którym procentowa (% objętościowy) zawartość głównych składników wynosi: N_2 (78,00), O_2 (20,95), Ar (0,93), CO_2 (0,03).
119. Na bazie stechiometrii równania reakcji $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ oblicz procentową (procent masowy, (m/m)) zawartość wody w próbce o masie m [g], jeśli w reakcji (1) wytwarza się V ml C_2H_2 w temperaturze t °C i pod ciśnieniem p [mm Hg].
120. Próbkę kokainy $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ rozcieńczono sacharozą $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; m gramów tej mieszaniny spalono i otrzymano m_1 g CO_2 . Oblicz procentową zawartość kokainy w próbce badanej.
121. Masę m g stopu Al+Mg rozpuszczono w kwasie w wyniku czego otrzymano V litrów H_2 , w przeliczeniu na warunki normalne ($T = 273,15$ K, $p = 1$ atm). Oblicz skład procentowy stopu.

122. A_1 , A_2 i A_3 oznaczają różne pierwiastki metaliczne, zdolne do utworzenia stopu. W jaki sposób można otrzymać m gramów stopu (q_1 % A_1 , q_2 % A_2 , q_3 % A_3) z dwu stopów: X_1 (p_{11} % A_1 , p_{12} % A_2), X_2 (p_{22} % A_2 , p_{23} % A_3) i czystego metalu A .
123. W celu oznaczenia wody krystalizacyjnej w preparacie uwodnionego siarczany miedziowego, wykonano najpierw pomiary mas [g]: m_1 – pustego tygla i m_2 – tygla z preparatem. Po wyprażeniu, tygiel zawierający bezwodną sól (CuSO_4 , białą), ostudzono w eksykatorze i zważono, otrzymując masę m_3 . (a) Określ x we wzorze $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wyrażającym skład preparatu wyjściowego; (b) Jaka wartość m_3 odpowiada $x = 5$?; (c) Dlaczego preparat przechowywano dla ostudzenia w eksykatorze?; (d) Czy preparat ten może być prażony w płomieniu palnika gazowego?
124. Po wyprażeniu m_0 g $\text{CuCO}_3 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2$ otrzymano m g tlenku miedziowego CuO . Oblicz x .
125. Po wyprażeniu dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{MgCO}_3$ otrzymano V l CO_2 o temperaturze T [K] i pod ciśnieniem p [atm]. Traktując CO_2 jak gaz doskonały, oblicz procentową zawartość MgCO_3 w analizowanym dolomicie.
126. Oblicz stosunek molowy $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ w bertolicie $^2 \text{Fe}_x\text{S}$ ($x < 1$).
127. CoO o masie m g prażono w atmosferze tlenu otrzymując częściowo utleniony produkt o masie o p % wyższej niż m . (a) Oblicz procentową zawartość Co_2O_3 w otrzymanym preparacie. (b) Jaka wartość p [%] odpowiada równomolowej mieszaninie CoO i Co_2O_3 , tj. Co_3O_4 ?
128. Najbardziej rozpowszechnioną formą sody w przyrodzie jest minerał trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obliczyć x , jeśli próbka trony zawiera p % Na .
129. m gramów Fe_3O_4 rozpuszczono w H_2SO_4 , a następnie utleniono za pomocą H_2O_2 i strącono $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nadmiarem amoniaku. Jaką ilość gramów Fe_2O_3 należy oczekiwać po przesączeniu, przemyciu i wyprażeniu tego osadu w temperaturze powyżej 1000°C ?
130. V_0 ml roztworu zawierającego azotany baru i ołowiu (II) zadano nadmiarem roztworu K_2CrO_4 i po odsączeniu, przemyciu i wyprażeniu otrzymano osad o masie m_1 . Z V_0 ml tego roztworu zadano nadmiarem H_2SO_4 otrzymano na analogicznej drodze osad o masie m_2 . Oblicz stężenia Ba i Pb w próbce badanej.
131. Szczawian wapnia ulega rozkładowi wg reakcji $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ w temperaturze ok. 500°C . Masę m gramów CaC_2O_4 prażono przez pewien czas w tych warunkach i po zważeniu otrzymanego preparatu stwierdzono, że jego masa m' [g] okazała się większa od wynikającej z obliczeń stechiometrycznych. Na tej podstawie określ (a)

² Bertolity – związki niestechiometryczne (w odróżnieniu od daltonidów – związków stechiometrycznych).

ułamek molowy i (b) ułamek masowy (m/m) nie rozłożonego preparatu i wyjaśnij przyczynę zaobserwowanego zjawiska.

132. Szczawian wapnia ulega rozkładowi wg schematów reakcji $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$, $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Masę m gramów CaC_2O_4 prażono przez pewien czas i po zważeniu otrzymanego preparatu stwierdzono, że jego masa m' [g] okazała się mniejsza od wynikającej z obliczeń stechiometrycznych dla CaCO_3 jako produktu reakcji. Na tej podstawie określ skład otrzymanego preparatu i wyjaśnij przyczynę zaobserwowanego zjawiska.

133. Litopon stosowany do wyrobu białych farb jest mieszaniną ZnS i BaSO_4 . Określ zawartość procentową (m/m) tych soli jeśli mieszanina zawiera $p\%$ S.

134. C_X^m moli X po rozpuszczeniu w 1000 g rozpuszczalnika tworzy roztwór o gęstości d [g/ml]. Określ zależność między C_X^m i stężeniem molowym C_X .

135. Oblicz stężenie molowe (C_X) dla $p\%$ (m/m) roztworu X o gęstości d [g/ml].

136. Oznaczając X – substancja rozpuszczona, Y – rozpuszczalnik, znajdź współzależności między ułamkiem molowym $p(n_X) = n_X/(n_X + n_Y)$ i ułamkiem masowym $p(m_X) = m_X/(m_X + m_Y)$.

137. Niech a_X oznacza masę [g] substancji X rozpuszczonej w 100 g rozpuszczalnika. Oznaczając przez M_X i M_Y masy molowe [g/mol] substancji rozpuszczonej (X) i rozpuszczalnika (Y) oraz stosując oznaczenia z problemu 134 wykaż, że:

(a) $a_X = 0,1 C_X^m M_X$

(b) $a_X = 100t/(1-t)$ gdzie $t = C_X M_X/(1000d)$

(c) $a_X = 100(M_X/M_Y)p(n_X)/(1-p(n_X))$

gdzie $p(n_X) = n_X/(n_X + n_Y)$ jest ułamkiem molowym.

138. Niech b_X określa masę substancji X zawartą w 100 g roztworu. Wykaż, że:

(a) $b_X = 100 C_X^m M_X/(1000 + C_X^m M_X)$

(b) $b_X = 0,1 C_X M_X/d$

(c) $b_X = 100p(n_X)/(p(n_X) + (1-p(n_X))M_X/M_Y)$

(d) $b_X = 100a_X/(100 + a_X)$

gdzie a_X określono w zadaniu 137.

139. Niech t_X określa masę [g] substancji X zawartą w 1 ml roztworu. Wykaż, że:

(a) $t_X = d/(1000/(C_X^m M_X) + 1)$

(b) $t_X = C_X M_X/1000$

$$(c) \quad t_X = d \cdot p(n_X) / (p(n_X) + (1 - p(n_X)) M_X / M_Y)$$

$$(d) \quad t_X = a_X d / (100 + a_X)$$

$$(e) \quad t_X = b_X d / 100$$

gdzie a_X i b_X określono w zadaniach 137 i 138.

140. Wykaż, że $1/p(m_X) = 1 + (M_Y/M_X)(1/p(n_X) - 1)$.

141. Stosując oznaczenia z zadania 136 dowieść, że

$$m_X/m_Y = p(m_X)/(100 - p(m_X))$$

gdzie $p(m_X)$ wyrażono w procentach.

142. p g X zawartego w 100 ml roztworu określa jego stężenie procentowe (p % [g/ml] X). Ile gramów X potrzeba do przygotowania 250 ml p % X: (a) w wodzie, (b) w etanolu.

143. Jakie masy m_1 i m_2 [g] roztworów o stężeniach procentowych p_1 i p_2 należy zmieszać w celu otrzymania m gramów p % roztworu?

144. Po zmieszaniu m_1 gramów p % roztworu X zmieszano z m_X gramów p % roztworu X otrzymano roztwór p % X. Zakładając, $p_1 \leq p_2$ wykaż, że $p_1 \leq p \leq p_2$.

145. V_1 ml C_1 mol/l roztworu X zmieszano z V_2 ml C_2 mol/l roztworu X i otrzymano roztwór C mol/l X. Zakładając $C_1 \leq C_2$ wykaż, że $C_1 \leq C \leq C_2$.

146. Nitrocelulozę otrzymuje się przez działanie na celulozę mieszaniną nitrującą, tj. mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego.

(a) Jaką masę M_d [kg] rozcieńczonego n_d % kwasu azotowego należy dodać do mieszaniny złożonej ze stężonych kwasów: azotowego (n_c %) i siarkowego (s_c %) w celu otrzymania M [kg] mieszaniny nitrującej zawierającej n_m % HNO_3 i s_m % H_2SO_4 ;

(b) Jakie masy: mieszaniny ponitracyjnej (zawierającej kwasy: azotowy (n_p %) i siarkowy (s_p %)), stężonego kwasu azotowego (n_c %) i stężonego kwasu siarkowego (s_c %) należy zmieszać w celu otrzymania M [kg] mieszaniny nitrującej w której stężenia kwasu azotowego i siarkowego wynoszą odpowiednio n_m % i s_m %.

147. Estryfikację celulozy mieszaniną nitrującą wyraża równanie



Oblicz n , jeśli procentowa zawartość azotu w otrzymanej nitrocelulozie wynosi p %.

148. Gęstość d [g/ml] roztworu składnika X wyraża się niekiedy w stopniach Baumé (n , $^\circ\text{Bé}$). Zgodnie ze skalą racjonalną, odnoszącą się do 15°C i $d > 1$ g/ml,

$$n = 144,30(d - 1)/d$$

Oblicz stężenia molowe dla: (a) 50,7% HNO_3 (35°Bé), (b) 70% H_2SO_4 (55°Bé).

149. Piknometr jest naczyniem do pomiaru gęstości d [g/ml] cieczy i ciał stałych. Gęstości te wyznacza się na podstawie pomiaru mas m [g]. Dowiedź, że:

(a) gęstość cieczy X określa wzór $d_X = d_S(m_2 - m_0)/(m_1 - m_0)$;

(b) gęstość ciała stałego X określa wzór $d_X = d_S(m_3 - m_0)/(m_1 - m_0 + m_3 - m_4)$

gdzie:

m_0 – masa suchego piknometru,

m_1 – masa piknometru napełnionego cieczą standardową (np. wodą),

d_S – gęstość cieczy standardowej w określonej temperaturze,

m_2 – masa piknometru z cieczą badaną X ,

m_3 – masa piknometru z ciałem stałym X (zajmującym część pojemności piknometru),

m_4 – masa piknometru z ciałem stałym X i cieczą standardową wypełniającą piknometr.

(c) Jakie warunki muszą być spełnione, by przedstawiony wyżej sposób wyznaczania gęstości ciał stałych mógł być zastosowany?

150. Czy bardzo mała wartość iloczynu rozpuszczalności gwarantuje jego nieznaczną rozpuszczalność minimalną? Porównując osady BaSO_4 ($pK_{s01} = 9,97$) i Zn(OH)_2 ($pK_{s02} = 15,0$) wskaż osad o mniejszej wartości iloczynu rozpuszczalności. Czy wynika stąd, że Zn(OH)_2 można zastosować do grawimetrycznego oznaczania cynku?

151. Porównaj różnicę $|\phi_k - \phi_H|$ z wartością $\Delta\phi = 0,003$ uwarunkowaną błędem kropli dla przypadku miareczkowania $C_0 = 0,01$ mol/l HCl za pomocą $C = 0,1$ mol/l NaOH wobec oranżu metylowego, z rejestracją punktu końcowego przy $pH_k = 4,4$. Określ wynikający stąd błąd δ w ocenie masy HCl w podanych warunkach analizy.

152. Posługując się wartością ϕ_k odczytaną z tablicy 4.1 dla $E_k = 1,382$ V oblicz błąd δ w ocenie masy żelaza(II) oznaczanego manganometrycznie.

153. W określonych warunkach reagent organiczny HL tworzy trudno rozpuszczalny osad MeL_u z jonami Me^{+u} . Oznaczając przez C_{Me} [mol/l] stężenie analityczne Me w próbce badanej (a) oblicz objętość V_1 [ml] roztworu reagenta, zawierającego p gramów HL w 100 ml roztworu, potrzebną do strącenia MeL_u z V_0 ml próbki badanej. Przyjmując q % nadmiar tego reagenta, (b) oblicz przybliżone stężenie molowe (c_L') nadmiarnego reagenta w układzie. (c) Jakie poprawki należy wprowadzić do obliczeń w (a) i (b) po zastąpieniu kwasu HL jego solą amonową (NH_4L).

154. Ile g boraksu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ należy odważyć, by otrzymać 100 ml roztworu o stężeniu (a) 1 mol/l, (b) 0,05 mol/l. Rozpuszczalność boraksu, w przeliczeniu na 100 g H_2O , wynosi: 2,5 g w 20 °C, 39,1 g w 100 °C.

155. Czy dodanie 1 kropli (0,03 ml) $C = 0,02$ mol/l KMnO_4 do 100 ml czystej wody wywołuje widoczne zabarwienie roztworu? Oko ludzkie rejestruje barwę nadmanganianu potasu przy stężeniu $[\text{MnO}_4^{-1}] > 10^{-5}$ mol/l.

156. Próbkę roztworu kwasu szczawiowego przeniesiono ilościowo do kolbki o pojemności 100,00 ml, rozcieńczono i uzupełniono wodą do kreski. Stąd, po dokładnym wymie-

szaniu zawartości kolby, pobrano pipetą 25,00 ml roztworu, który po rozcieńczeniu wodą, zakwaszeniu i ogrzaniu zmiareczkowano 17,85 ml 0,02174 mol/l KMnO_4 . Oblicz masę $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_4$ w analizowanej próbce.

157. Czy wapń można oznaczyć metodą miareczkowania manganometrycznego?
158. Z roztworu zawierającego jony wapnia pobrano pipetą próbkę o objętości $V_0 = 25,00$ ml, z której strącono osad CaC_2O_4 dodatkiem szczawianu amonowego. Po przesączeniu i przemyciu osad rozpuszczono w H_2SO_4 (1:4), a uwolniony kwas szczawiowy zmiareczkowano $V_k = 30,3$ ml $C = 0,02081$ mol/l KMnO_4 . Oblicz stężenie C_0 [mol/l] wapnia w analizowanym roztworze.
159. Ile gramów stałego I_2 należy odważyć, by do jego zmiareczkowania zużyć ok. 30 ml 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
160. Do całkowitego związania jodu zawartego w V_1 ml C_1 mol/l roztworu I_2 w KI zużyto V_2 ml C_2 mol/l roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Wykaż, że $C_2 = 2C_1V_1/V_2$.
161. V ml C mol/l roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyto do całkowitego związania m g I_2 rozpuszczonego w wodnym roztworze KI. Wykaż, że $C = 7,88m/V$.
162. Oblicz objętość V [ml] wody o temperaturze 25 °C, którą należy dodać do m gramów $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aby otrzymać nasycony roztwór tej soli w temperaturze 25 °C. Rozpuszczalność tiosiarczuanu sodowego, wyrażona w gramach bezwodnej soli, wynosi $s = 70,1$ g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w 100 g H_2O . Gęstość wody w temperaturze 25 °C wynosi $d = 0,997$ g/ml.
163. Do mianowania roztworu tiosiarczuanu sodu zastosowano sublimowany jod (I_2). W małym naczyniu wagowym z przykrywką umieszczono w tym celu: ok. 2 g KI zwilżone kilkoma kroplami wody. Po odczekaniu kilku minut, naczynie z zawartością i przykrywką zważono na wadze analitycznej i otrzymano masę m_1 . Następnie wprowadzono (określoną w przybliżeniu) masę stałego jodu i (po przykryciu naczynka) całość zważono otrzymując masę m_2 . Naczynie wraz z zawartością wprowadzono ostrożnie do uprzednio przygotowanej kolby z szeroką szyjką, zawierającej ok. 1 g KI w ok. 100 g wody (należy zadbać, by przykrywka odłączyła się od naczynka przy tej operacji(!)). Otrzymany roztwór miareczkuje się przeznaczonym do mianowania roztworem tiosiarczuanu dodawanym z biurety, dodając pod koniec miareczkowania kilka kropel skrobi.
 - (a) Co określa wartość $m_2 - m_1$?
 - (b) Oblicz przybliżoną masę jodu, którą należy odważyć, by na jego zmiareczkowanie zużyć ok. 25 ml ok. 0,1 mol/l roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
 - (c) Niech $m_1 = 16,2873$ g, $m_2 = 16,7056$ g; objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta do zmiareczkowania jodu wynosi $V_k = 24,05$ ml; oblicz stężenie C [mol/l] tiosiarczuanu;
 - (d) Określ wymagania co do naczynia wagowego zastosowanego w tej analizie;
 - (e) Czy znajomość masy pustego naczynia wagowego jest tu konieczna?

- (f) Czy użycie częściowo utlenionego preparatu KI w tej analizie podwyższa czy obniża rzeczywistą wartość stężenia C mianowanego roztworu tiosiarczuanu?
164. Czy w przypadku stosowania powierzchniowo utlenionego KI w procedurze mianowania $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (opisanego w poprzednim zadaniu) można wyeliminować odpowiedni błąd przez miareczkowanie ślepej próby wykonanej na dokładnie odważonej porcji KI pobranej z tego samego słoika?
165. Oblicz masy: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m_1 , g) i wody (m_2 , g) potrzebnej do otrzymania $m = 250$ g $p = 5\%$ roztworu CuSO_4 .
166. Określ skład mieszaniny otrzymanej po dodaniu 50 ml 0,1 mol/l BaCl_2 do 20 ml 0,2 mol/l H_2SO_4 .
167. Jod wydzielony po dodaniu nadmiaru KI do V_1 ml C_1 mol/l roztworu CuSO_4 w środowisku kwaśnym zmiareczkowano V_2 ml C_2 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Wykaż, że (a) $C_2 = C_2 V_2 / V_1$; (b) stężenie Cu^{+2} [g/ml] w analizowanym roztworze wynosi $z = 0,06354 C_2 V_2 / V_1$; (c) Czy liczba mmoli dodanego KI powinna być tu ściśle określona?
168. Mieszaninę złożoną z 1,000 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_1 = 244,28$ g/mol) i 1,000 g K_2SO_4 ($M_2 = 174,266$ g/mol) zadano 100 ml wody. Określ liczbę gramów strąconego osadu **BaSO₄**. Który z reagentów pozostaje w nadmiarze określonym względem składu stechiometrycznego?
169. Oblicz masę m [g] chlorku srebra wytrąconego po dodaniu nadmiaru AgNO_3 do $V_0 = 25$ ml $C_0 = 0,1$ mol/l BaCl_2 .
170. Analizowano roztwór zawierający FeCl_3 (C_1 mol/l), BaCl_2 (C_2 mol/l) i HCl (C_3 mol/l). W tym celu pobrano 3 próbki tego roztworu. Do próbki 1, o objętości V_0 ml, dodano nadmiar AgNO_3 strącając osad **AgCl**, który po przemyciu i wysuszeniu ważył m_1 g. Próbkę 2, o objętości $2V_0$, zadano nadmiarem H_2SO_4 ; strącony osad **BaSO₄** po przemyciu i wyprażeniu ważył m_2 g. Próbkę 3, o objętości $3V_0$, zadano amoniakiem i strącony osad wodorotlenku żelazowego po przemyciu i wyprażeniu do **Fe₂O₃** ważył m_3 [g]. Oblicz C_1, C_2 i C_3 .
171. Czy obecność NH_3 przeszkadza w oznaczaniu jonów (a) SCN^{-1} , (b) Cl^{-1} metodą Volharda?
172. Z mieszaniny NaCl i KCl (stały preparat) pobrano reprezentatywną próbkę o masie m_1 . Po rozpuszczeniu jej w wodzie strącono osad **AgCl** dodatkiem nadmiaru AgNO_3 ; masa osadu po jego przesączeniu, przemyciu i wysuszeniu wyniosła m_2 . Oblicz procentową zawartość NaCl w mieszaninie.
173. Z roztworu zawierającego rozpuszczone sole: NaCl i KCl pobrano 2 próbki. Pierwszą, o objętości V_1 ml, analizowano grawimetrycznie jako **AgCl**; masa zważonego preparatu wyniosła m_1 . Drugą, o objętości V_2 ml, analizowano metodą Mohra i na zmiareczkowanie chlorków zużyto V_k ml C mol/l AgNO_3 . Oblicz stężenia NaCl i KCl w wyjściowym roztworze.

174. Odpowiednio przygotowany NaCl spełnia właściwości wzorca pierwotnego. Odważkę $m = 0,1607$ g tego preparatu po rozpuszczeniu w ok. 100 ml wody i dodaniu roztworu K_2CrO_4 jako wskaźnika zmiareczkowano objętością $V_k = 28,55$ ml $AgNO_3$. Oblicz stężenie C [mol/l] roztworu $AgNO_3$.
175. V_0 ml C_0 mol/l roztworu $CuCl_2$ zadano nadmiarem roztworu $AgNO_3$. Otrzymany stąd osad **AgCl** (masa molowa $M(AgCl)$ g/mol) ważył m gramów. Inną próbkę V_0 ml roztworu $CuCl_2$ zadano nadmiarem roztworu KI i na zmiareczkowanie wydzielonego jodu w środowisku kwaśnym zużyto V_1 ml C_1 mol/l $Na_2S_2O_3$. Wykaż, że (a) oczekiwana wartość $C_0 = 500 \cdot m / (M(AgCl) \cdot V_0)$; (b) oczekiwana wartość $C_0 = C_1 V_1 / V_0$ (c) o czym może świadczyć nierówność
- $$500 \cdot m / M(AgCl) > C_1 V_1$$
176. Erio T rozcieńcza się w stałym NaCl w stosunku wagowym 1:200. Do miareczkowań kompleksonometrycznych wprowadza się 3-7 mg erio T na 100 ml miareczkowanego roztworu (titranda). (a) oblicz masę stałego roztworu erio T w NaCl, którą należy wprowadzić do 100 ml titranda; (b) Oblicz stężenie erio T, jeśli do 100 ml roztworu wprowadzono 4,38 mg erio T (masa molowa erio T wynosi 438 g/mol).
177. Ile g **CaCO₃** ($M = 100,09$ g/mol) należy odważyć, by po rozpuszczeniu w HCl, odpędzeniu CO_2 , rozcieńczeniu w kolbie miarowej do 250 ml, zużyć na 50 ml otrzymanego roztworu w miareczkowaniu kompleksonometrycznym ok. 25 ml 0,02 mol/l EDTA.
178. W kompleksometrii stosuje się również miareczkowanie odwrotne, w którym próbkę V_0 ml roztworu analitu zadaje się objętością V_1 ml mianowanego, C_1 mol/l roztworu EDTA dodanego w nadmiarze i nadmiar ten odmiareczkuje, w środowisku buforu amoniakalnego i w obecności erio T, za pomocą V_2 ml mianowanego, C_2 mol/l roztworu $MgSO_4$. Na podstawie tych informacji (a) określ zmianę barwy roztworu w pobliżu punktu równoważnikowego zakładając, że oznaczany kation jest bezbarwny; (b) Czy wynik analizy zależy od wartościowości kationu? (c) Oblicz masę analitu w próbce.
179. Kompleks $Zn(CN)_4^{2-}$ jest tak silny, że nie rozkłada się po dodaniu EDTA w środowisku buforu amoniakalnego; Mg^{+2} nie tworzy analogicznych kompleksów z CN^{-1} . Na podstawie tych informacji zaproponuj procedurę kompleksometrycznego oznaczania Mg^{+2} i Zn^{+2} obok siebie w mieszaninie, w obecności erio T jako wskaźnika.
180. Przeprowadzono analizę roztworu zawierającego HCl, NaCl, $ZnCl_2$ i $MgCl_2$ na zawartość poszczególnych składników. W tym celu wykonano następujące oznaczenia na oddzielnych próbkach (V_i ml, $i = 1, 2, 3, 4$) tego roztworu:
- (1) zmiareczkowano V_1 ml tego roztworu za pomocą V_1' ml C_1 mol/l NaOH;
 - (2) V_2 ml roztworu przepuszczono przez kolumnę kationitową w formie kwasowej (uprzednio przemytą wodą destylowaną); na zmiareczkowanie wycieku z kolumny, po jej przemyciu wodą destylowaną i połączeniu wycieków, zużyto V_2' ml C_1 mol/l NaOH;

- (3) Na zmiareczkowanie V_3 ml roztworu po dodaniu buforu amoniakalnego i erio T zużyto V_3' ml C_2 mol/l EDTA;
- (4) Na zmiareczkowanie V_4 ml roztworu po dodaniu buforu amoniakalnego, KCN w nadmiarze i erio T zużyto V_4' ml C_2 mol/l EDTA.

Na podstawie tych danych oblicz: (a) stężenia poszczególnych kationów w próbce badanej; (b) ilości mmoli tych jonów zawartych w próbce roztworu o objętości V_0 ml; (c) stężenie jonów Cl^{-1} w próbce badanej.

181. Francuski stopień twardości ($1^{\circ}f$) określa twardość spowodowaną obecnością 10 mg $CaCO_3$ (jako substancji przeliczeniowej) w 1 litrze wody. Wyraż $1^{\circ}f$ w mmol/l.
182. Niemiecki stopień twardości ($1^{\circ}n$) jest równy twardości spowodowanej obecnością 10 mg CaO (jako substancji przeliczeniowej) w 1 litrze wody. Wyraż $1^{\circ}n$ w mmol/l.
183. W 500 ml wody stwierdzono obecność 60 mg Ca^{+2} i 12 mg Mg^{+2} . Wyraż twardość tej wody w stopniach niemieckich.
184. Przelicz stopnie francuskie ($^{\circ}f$) na stopnie niemieckie ($^{\circ}n$).
185. Brytyjską jednostką twardości wody jest 1° Clarka, odpowiadający zawartości 1 grana $CaCO_3$ (jako substancji przeliczeniowej) w 1 galonie wody; 1 gran = 0,0648 g ³, 1 galon = 4,5435 l. Wyraż 1° Clarka w (a) mmol/l, (b) mg/l $CaCO_3$.
186. W 1 l wody jest zawarte 20,16 mg MgO (w przeliczeniu). Oblicz twardość tej wody.
187. Jednym z kryteriów charakteryzujących jakość cementu jest tzw. moduł (współczynnik) hydrauliczny (MH) określony wzorem

$$MH = \frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

Dla cementu portlandzkiego wymaga się, by wartość MH była zawarta w przedziale (1,9 – 2,4). Określ i oceń wartość MH uzyskaną z analizy 1,0348 g próbki tego cementu, w której stwierdzono 0,4648 g Ca, 0,2504 g SiO_2 , 0,0312 g Al i 0,0219 g Fe. Określić łączną zawartość pozostałych składników próbki.

188. Co wyraża współczynnik 34,3 we wzorze (10.3)?
189. Sprawdź poprawność wzoru (10.5).
190. Sprawdź poprawność wzoru (10.6).
191. Sprawdź poprawność wzoru (10.7).
192. Sprawdź poprawność wzoru (10.8).

³ Łac. *granum* = ziarno.

12.3. Pytania testowe I

193. Strumień wody wydostaje się z tryskawki dzięki

- (a) przewężeniu w końcówce rurki wyprowadzającej i podciśnieniu wytworzonemu w okolicy tej końcówki;
- (b) nadciśnieniu oddziaływującemu na powierzchnię cieczy w tryskawce;
- (c) ciśnieniu wywieranemu na powierzchnię cieczy przez parę cieczy ogrzanej do wysokiej temperatury;
- (d) wpływowi wszystkich ww. czynników.

194. Precyzję pomiaru określa

- (a) odchylenie wyniku i-tego pomiaru od wartości średniej;
- (b) różnica między wynikiem i-tego pomiaru i wartością prawdziwą;
- (c) różnica między wartością średnią i wartością prawdziwą;
- (d) Żadna z ww. wartości nie charakteryzuje precyzji pomiarów.

195. Zwiększone prawdopodobieństwo pęknięcia tygła porcelanowego może spowodować

- (a) podgrzewanie w nim wilgotnego sącza z osadem;
- (b) ogrzewanie do temperatur powyżej 1000 K;
- (c) ogrzewanie substancji o niskiej temperaturze wrzenia (tj. dużej lotności);
- (d) Każdy z ww. czynników stwarza wysokie prawdopodobieństwo pęknięcia tego tygła.

196. Po zapaleniu palnika Bunsena można zaobserwować

- (a) dwa płomienie: zimny wewnętrzny i gorący zewnętrzny;
- (b) czoło strumienia wypływającego gazu;
- (c) płomień nieświecący (zimny) przy nadmiarze gazu palnego w stosunku do tlenu powietrza;
- (d) każde z ww. zjawisk.

197. Obciążona waga równoramienna jest w równowadze, jeśli są jednakowe

- (a) momenty pędu;
- (b) długości ramion belki;
- (c) siły nacisku na szalki wagi;
- (d) objętości odważników i ciała ważonego.

198. Czynnościami niedopuszczalnymi przy eksploatacji wagi analitycznej są
- (a) umieszczanie substancji bezpośrednio na szalkach wagi;
 - (b) umieszczanie odważników bezpośrednio na szalkach wagi;
 - (c) ważenie ciał uprzednio nie ochłodzonych do temperatury pokojowej;
 - (d) Dwie z ww. czynności są niedopuszczalne.
199. Czynnością dopuszczalną przy ważeniu na wadze analitycznej jest
- (a) umieszczanie ciała ważonego na szalce odaretowanej wagi;
 - (b) ważenie ciał o masie z zakresu od 100 g do 500 g;
 - (c) ważenie ciała bez uprzedniej znajomości jego przybliżonej jego masy, uzyskanej w wyniku ważenia na wadze technicznej;
 - (d) umieszczanie przedmiotu ważonego na stoliku pod wagą.
200. Czynnościami niedopuszczalnymi przy eksploatacji wagi analitycznej są
- (a) ważenie w otwartych naczyniach oraz ważenie substancji lotnych, mogących działać korodująco na metal, z którego wykonana jest waga;
 - (b) odaretowanie wagi w celu sprawdzenia zera na skali;
 - (c) dokonywanie jakichkolwiek zmian w obciążeniu szalek, gdy waga jest niezaaretowana;
 - (d) Dwie z ww. czynności są niedopuszczalne.
201. Potencjalnymi źródłami błędów systematycznych w procedurze analitycznej są
- (a) niewłaściwe pobieranie i przechowywanie próbek;
 - (b) kontaminacja (zanieczyszczenie) próbek lub ich roztworów odczynnikami i pyłem z powietrza;
 - (c) straty pierwiastków i związków spowodowane ich lotnością;
 - (d) Każdy z ww. czynników może stanowić źródło błędów systematycznych.
202. W przypadku miareczkowej analizy kwasów o stężeniach rzędu 0,1 - 0,01 mol/l, duży wpływ na otrzymane wyniki wywiera, z reguły,
- (a) zastosowany wskaźnik;
 - (b) skład chemiczny szkła laboratoryjnego, w których przeprowadza się czynności przygotowawcze przed pomiarem analitycznym;
 - (c) skład atmosfery laboratorium analitycznego;
 - (d) Wszystkie ww. czynniki odgrywają istotną rolę w analizach tego rodzaju.

203. Osad nadający się do oznaczeń grawimetrycznych nazywa się osadem analitycznym. Dany osad spełnia wymagania stawiane osadowi analitycznemu, jeśli jest
- (a) trudno rozpuszczalny w kwasach i w zasadach;
 - (b) trudno rozpuszczalny w danych warunkach analizy;
 - (c) wartość jego iloczynu rozpuszczalności (K_{so}) jest b. mała; większa wartość pK_{so} zapewnia lepsze właściwości osadu analitycznego;
 - (d) dwa z ww. kryteriów są spełnione.
204. Dany osad spełnia właściwości stawiane osadowi analitycznemu, jeśli
- (a) posiada skład stechiometryczny już w momencie strącenia;
 - (b) nie posiada składu stechiometrycznego w momencie strącenia;
 - (c) jest drobnoziarnisty;
 - (d) jest gruboziarnisty.
205. W wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku cynku, $K_{so} = [Zn^{+2}][OH^{-1}]^2$, występują:
- (a) stężenia jonów Zn^{+2} i OH^{-1} w każdym roztworze utworzonym ze zmieszania roztworów soli cynku i wodorotlenku sodu;
 - (b) równowagowe stężenia jonów Zn^{+2} i OH^{-1} obecnych w roztworze nasyconym względem osadu dowolnej soli cynku, w danych warunkach temperatury, ciśnienia i mocy jonowej roztworu;
 - (c) równowagowe stężenie jonów Zn^{+2} i OH^{-1} w osadzie (tj. związanych w osad);
 - (d) Żadne z ww. stwierdzeń nie jest prawidłowe.
206. Rozpuszczalność $Ca(OH)_2$ w wodzie maleje ze wzrostem temperatury. Wytrącenie się tego wodorotlenku z roztworu nasyconego można osiągnąć poprzez
- (a) ogrzewanie tego roztworu w układzie zamkniętym (tj. uniemożliwiającym wymianę materii z otoczeniem);
 - (b) oziębianie roztworu;
 - (c) długotrwale ogrzewanie w układzie otwartym (tj. umożliwiającym wymianę materii z otoczeniem);
 - (d) dwoma z ww. sposobów.
207. O minimalnej wartości $pH = pH_0$, powyżej której w układzie zawierającym kationy Me^{+u} tworzy się osad wodorotlenku $Me(OH)_u$, decyduje przede wszystkim
- (a) iloczyn rozpuszczalności tego osadu; (b) minimalna rozpuszczalność tego osadu;
 - (c) obie ww. charakterystyki nie są istotne; (d) obie ww. charakterystyki są istotne.

208. **BaSO₄** ($pK_{so1} = 9,97$) i **BaCrO₄** ($pK_{so2} = 9,93$) są solami o tej samej stechiometrii i zbliżonych wartościach iloczynów rozpuszczalności. Wynika stąd, że

- (a) rozpuszczalności tych soli w HNO_3 są zbliżone;
- (b) rozpuszczalność **BaCrO₄** jest większa o wartość wynikającą z różnicy w iloczynach rozpuszczalności;
- (c) oba ww. stwierdzenia są prawdziwe;
- (d) oba ww. stwierdzenia są nieprawdziwe.

209. Dobór temperatury prażenia **Fe(OH)₃** w trakcie analizy wagowej dokonuje się pod kątem

- (a) utlenienia związku tlenem z powietrza w temperaturze palnika gazowego lub pieca elektrycznego (piec muflowy) i pozbawienie osadu właściwości higroskopijnych;
- (b) przeprowadzenie tego osadu w postać tlenku **Fe₂O₃**;
- (c) spalenia sączka bibułowego, w którym uprzednio dokonuje się sączenie i przemycanie osadu;
- (d) względy inne od ww. mają tu decydujące znaczenie.

210. Przechowywanie (wysuszonego, wyprażonego) osadu w eksykatorze ma zasadniczo na celu

- (a) eliminację wpływu otoczenia (tlen z powietrza, pyły);
- (b) zapewnienie odpowiedniej prężności pary wodnej;
- (c) eliminacja wpływu promieniowania nadfioletowego;
- (d) zapewnienie odpowiedniej temperatury.

211. Przy oznaczaniu wilgotności próbki należy

- (a) wyznaczyć jej masę przed i po suszeniu;
- (b) próbkę badaną przechowywać uprzednio w eksykatorze nad bezwodnym $CaCl_2$;
- (c) zważyć próbkę natychmiast po suszeniu, aby uniknąć pochłaniania pary wodnej przez wysuszoną próbkę;
- (d) wskazane jest wykonanie wszystkich ww. czynności.

212. Suszenie osadu ma zazwyczaj na celu

- (a) całkowite usunięcie cząsteczek wody z hydratów odpowiednich związków;
- (b) całkowite usunięcie z osadu składników lotnych (H_2O , CO_2 , NH_3);
- (c) usunięcie wody lub innego rozpuszczalnika pozostałego w osadzie po jego przemyciu (jako wilgoci);
- (d) pozbawienie osadu właściwości higroskopijnych.

213. Przed ilościowym strąceniem żelaza w postaci wodorotlenku żelazowego(III) z roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zakwaszonego kwasem siarkowym, do próbki należy dodać
- (a) wodę bromową (roztwór Br_2);
 - (b) wodę utlenioną (roztwór H_2O_2);
 - (c) kwas solny;
 - (d) dwa z ww. odczynników.
214. Przed ilościowym strąceniem kationu w postaci osadu analitycznego, do próbki badanej dodaje się kwas solny w celu
- (a) utworzenia chlorku danego kationu, gdyż chlorek, jako substancja o dużej lotności w temperaturze palnika gazowego, może łatwo opuścić prażony preparat;
 - (b) obniżenia pH roztworu, co jest konieczne np. przed strącaniem BaSO_4 za pomocą H_2SO_4 ;
 - (c) obie ww. uwagi są zasadne;
 - (d) oba ww. uzasadnienia nie są poprawne.
215. Który z poniższych zestawów roztworów wodnych należy koniecznie przygotować do grawimetrycznej analizy próbki tlenku żelaza(II, III) (tlenku żelazowo-żelazawego)
- (a) NH_3 , H_2O_2 , AgNO_3 , NH_4SCN ;
 - (b) NH_3 , Br_2 , AgNO_3 ;
 - (c) NH_3 , H_2O_2 , AgNO_3 , HCl ;
 - (d) H_2O_2 , Br_2 , NH_3 , NH_4SCN , H_2O , AgNO_3 .
216. Do mianowania roztworu H_2SO_4 można zastosować jako substancję wzorcową
- (a) wodoroftalan potasowy;
 - (b) boraks;
 - (c) Na_2CO_3 ;
 - (d) dwie z ww. substancji.
217. Do miareczkowania roztworu kwasu octowego można użyć jako wskaźnika
- (a) oranżu metylowego;
 - (b) fenoloftaleiny;
 - (c) oba te wskaźniki można zastosować do tego celu;
 - (d) żaden ze wskaźników nie nadaje się do tego celu.

218. Dany roztwór można zmianować względem składnika X przy użyciu
- (a) jakiejkolwiek substancji wzorcowej;
 - (b) jakiejkolwiek substancji reagującej z X;
 - (c) substancji wzorcowej reagującej z X pod warunkiem, że X jest kationem;
 - (d) żadna z ww. odpowiedzi nie jest poprawna.
219. Przy ilościowym strącaniu soli $\mathbf{Me}_n\mathbf{L}_u$ ($n \neq u$) przez dodanie odczynnika strącającego do roztworu zawierającego oznaczany składnik
- (a) liczba moli dodanego odczynnika strącającego powinna być dokładnie równa liczbie moli składnika strącanego;
 - (b) liczba moli dodanego odczynnika strącającego powinna być nieznacznie większa od liczby moli składnika strącanego;
 - (c) objętość dodanego odczynnika strącającego zależy od wartości iloczynu rozpuszczalności tworzącego się osadu;
 - (d) liczbę mmoli odczynnika strącającego dodanego w nadmiarze względem składnika strącanego należy określać na podstawie stechiometrii tworzącego się osadu.
220. Niech jony $\mathbf{Me}^{+u}$ i $\mathbf{L}^{-1}$ tworzą osad $\mathbf{MeL}_u$ rozpatrywany z punktu widzenia analizy grawimetrycznej. Tworzenie się rozpuszczalnych kompleksów $\mathbf{MeL}_k^{+u-k}$ w tym układzie
- (a) jest na ogół okolicznością niekorzystną;
 - (b) prowadzi do wzrostu rozpuszczalności osadu ze wzrostem stężenia jonów $\mathbf{L}^{-1}$ w przypadku, gdy $k > u$;
 - (c) oba powyższe stwierdzenia są nieprawdziwe;
 - (d) oba powyższe stwierdzenia są prawdziwe.
221. Niech jony $\mathbf{Me}^{+u}$ i $\mathbf{L}^{-1}$ tworzą osad $\mathbf{MeL}_u$. Tworzenie się rozpuszczalnych kompleksów $\mathbf{MeL}_k^{+u-k}$ w tym układzie
- (a) podwyższa rozpuszczalność soli;
 - (b) prowadzi do wzrostu rozpuszczalności osadu ze wzrostem stężenia jonów $\mathbf{L}^{-1}$ w przypadku, gdy $1 \leq k \leq u$;
 - (c) oba powyższe stwierdzenia są nieprawdziwe;
 - (d) oba powyższe stwierdzenia są prawdziwe.
222. Niech jony $\mathbf{Me}^{+u}$ tworzą osad $\mathbf{MeL}_u$ z anionem $\mathbf{L}^{-1}$ słabego kwasu HL. Dodatek mocnego kwasu do układu zawierającego ten osad

- (a) powoduje obniżenie pH roztworu, a więc i wzrost rozpuszczalności tego osadu;
- (b) powoduje wzrost rozpuszczalności osadu, ale tylko w przypadku, gdy jony Me^{+u} nie tworzą z L^{-1} rozpuszczalnych kompleksów;
- (c) powoduje wzrost rozpuszczalności osadu, ale tylko w przypadku, gdy jony Me^{+u} tworzą z L^{-1} rozpuszczalne kompleksy;
- (d) dwa z ww. stwierdzeń są prawdziwe.
223. Niech jony Me^{+u} tworzą osad MeB_u z anionem B^{-1} mocnego kwasu HB. Dodatek mocnego kwasu HA ($A \neq B$) do układu zawierającego ten osad
- (a) powoduje obniżenie pH roztworu, a więc i wzrost rozpuszczalności tego osadu;
- (b) powoduje wzrost rozpuszczalności osadu, ale tylko w przypadku, gdy jony Me^{+u} nie tworzą z B^{-1} rozpuszczalnych kompleksów;
- (c) powoduje wzrost rozpuszczalności, ale tylko w przypadku, gdy jony Me^{+u} tworzą z A^{-1} rozpuszczalne kompleksy MeA_k^{+u-k} z $k > u$;
- (d) żadne z ww. stwierdzeń nie jest prawdziwe.
224. BaSO_4 ($\text{pK}_{\text{so1}} = 9,97$) i BaCO_3 ($\text{pK}_{\text{so2}} = 8$) są solami o tej samej stechiometrii. Łatwiej rozpuszczalny w HNO_3 jest
- (a) BaCO_3 , ponieważ jego iloczyn rozpuszczalności jest większy;
- (b) BaSO_4 , ponieważ jego iloczyn rozpuszczalności jest mniejszy;
- (c) BaCO_3 , ponieważ stężenie CO_3^{-2} w środowisku kwaśnym maleje;
- (d) dwie z ww. argumentacji są prawidłowe.
225. W trakcie strącania osadu MeL_u przez dodanie roztworu słabego kwasu HL do roztworu rozpuszczalnej soli MeB_u utworzonej przez jony Me^{+u} z anionami mocnego kwasu
- (a) pH roztworu maleje, w związku z reakcją $\text{Me}^{+u} + u \text{HL} = \text{MeL}_u + u\text{H}^{+1}$;
- (b) wpływ pH na rozpuszczalność jest tym większy, im większa jest wartość stałej dysocjacji k_1 kwasu HL;
- (c) wpływ pH na rozpuszczalność jest tym większy, im większa jest wartość pk_1 dla stałej dysocjacji k_1 kwasu HL;
- (d) dwa spośród ww. stwierdzeń są prawdziwe.
226. Utworzeniu grubokrystalicznego osadu BaSO_4 sprzyja środowisko
- (a) kwaśne; (b) alkaliczne; (c) obojętne;
- (d) pH środowiska nie odgrywa tu istotnej roli, gdyż osad BaSO_4 strąca się w każdym z ww. roztworów.

227. Przygotowanie bibuły filtracyjnej do celów analizy grawimetrycznej wymaga wytrawienia składników mineralnych. W tym celu można zastosować roztwór

- (a) HCl; (b) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (c) HF;
- (d) dwa z ww. kwasów nadają się do tego celu.

228. Preparat Na_2CO_3 przechowywany w otwartym słoiku ulega zasadniczo reakcji

- (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$, polegającej na ulatnianiu się CO_2 do otaczającego ośrodka;
- (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$;
- (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
- (d) Na_2CO_3 jest wzorcem pierwotnym, a więc nie podlega oddziaływaniu czynników zewnętrznych.

229. H_2O_2 pełni w reakcjach redoks rolę

- (a) tylko utleniacza;
- (b) tylko reduktora;
- (c) utleniacza lub reduktora;
- (d) H_2O_2 nie może pełnić roli reduktora, gdyż jest już formą utlenioną (co wskazuje nazwa).

230. Formą utlenioną względem H_2O_2 jest

- (a) jon OH^{-1} ; (b) O_2 ; (c) H_2O
- (d) każda z ww. substancji.

231. Preparat Na_2CO_3 przechowywany w otwartym słoiku ulega zasadniczo reakcji

- (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$, polegającej na ulatnianiu się CO_2 do otaczającego ośrodka;
- (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$;
- (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
- (d) Na_2CO_3 jest wzorcem pierwotnym, a więc nie podlega oddziaływaniu czynników zewnętrznych.

232. Po rozpuszczeniu KMnO_4 w wodzie destylowanej odczyn utworzonego roztworu jest prawie obojętny, co sprzyja wytrąceniu się brunatnego osadu, który należy usunąć przed mianowaniem roztworu KMnO_4 . Osadem tym jest

- (a) **Mn(OH)₂** powstały w reakcji $\text{MnO}_4^{-1} + 6\text{H}^{+1} + 5\text{e}^{-1} = \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- (b) **MnO₂** powstały w wyniku utlenienia wody w reakcji $\text{MnO}_4^{-1} + 4\text{H}^{+1} + 3\text{e}^{-1} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- (c) **MnO₂** powstały w wyniku utlenienia wody w reakcji $4\text{MnO}_4^{-1} + 4\text{H}^{+1} = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- (d) żadna z ww. odpowiedzi nie jest poprawna.
233. **MnO₂** jest zredukowaną formą jonów MnO_4^{-1} w środowisku
- (a) słabo kwaśnym; (b) obojętnym; (c) słabo zasadowym;
- (d) w każdym z ww. środowisk.
234. Reakcja między Cu^{+2} i I^{-1} jest możliwa ponieważ
- (a) potencjał standardowy dla reakcji $\text{Cu}^{+2} + \text{e}^{-1} = \text{Cu}^{+1}$ jest wyższy niż dla reakcji $\text{I}_2 + 2\text{e}^{-1} = 2\text{I}^{-1}$;
- (b) potencjał standardowy dla reakcji $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-1} = \text{Cu}$ jest wyższy niż dla reakcji $\text{I}_2 + 2\text{e}^{-1} = 2\text{I}^{-1}$;
- (c) tworzy się osad **CuI**, którego iloczyn rozpuszczalności jest dostatecznie mały;
- (d) tworzenie się osadu **CuI** jest wynikiem przeniesienia ładunku (*charge transfer*) między dużym jonem I^{-1} i małym jonem Cu^{+2} .
235. Reakcja między Cu^{+2} i I^{-1} połączona z utworzeniem **CuI** jest możliwa ponieważ przebiega
- (a) środowisku obojętnym;
- (b) w środowisku zasadowym;
- (c) w środowisku amoniakalnym;
- (d) żadna z ww. argumentacji nie jest poprawna.
236. Tworzenie się jodu (I_2 , I_3^{-1}) w reakcji między IO_3^{-1} i I^{-1} nie jest możliwe w środowisku
- (a) silnie alkalicznym;
- (b) silnie kwaśnym;
- (c) kwaśnym, zawierającym rozpuszczony $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- (d) dwie z ww. odpowiedzi są prawidłowe.
237. Przy oznaczaniu chlorków metodą Mohra roztwór miareczkowany jest
- (a) silnie kwaśny; (b) słabo kwaśny; (c) słabo zasadowy;
- (d) silnie zasadowy, gdyż w wyniku hydrolizy jonów Cl^{-1} powstają jony OH^{-1} ($\text{Cl}^{-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{OH}^{-1}$) alkalizujące środowisko reakcji.

238. Przy oznaczaniu chlorków metodą Mohra, właściwe tej metodzie środowisko reakcji zapewnia

- (a) stosunkowo duże stężenie jonów CrO_4^{-2} ;
- (b) stosunkowo małe stężenie jonów CrO_4^{-2} ;
- (c) stosunkowo duże stężenie jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$;
- (d) wartość stężenia jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ czy CrO_4^{-2} w miareczkowanym roztworze jest nieistotna, gdyż i tak po dodaniu AgNO_3 do analizowanego roztworu strąca się najpierw osad **AgCl**.

239. W metodzie Mohra punkt końcowy miareczkowania wskazuje

- (a) zmiana barwy osadu;
- (b) zmiana barwy roztworu;
- (c) wytrącanie się osadu **AgCl**;
- (d) dwie z ww. odpowiedzi są poprawne.

240. Przy oznaczaniu Ag^{+1} metodą Volharda dodaje się roztwór HNO_3 w celu

- (a) zapobieżenia wytrąceniu się **Fe(OH)₃**;
- (b) zapobieżenia wytrąceniu się **Ag₂O**;
- (c) utlenienia jonów Fe^{+2} , gdyż zachodzi reakcja $3\text{Fe}^{+2} + \text{NO}_3^{-1} + 4\text{H}^{+1} = 3\text{Fe}^{+3} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- (d) HNO_3 spełnia wszystkie ww. funkcje.

12.4. Pytania testowe II

241. Niech średnica wewnętrzna części walcowej wynosi: d_1 dla pipety (p) i d_2 dla biurety (b). Błąd w określeniu objętości za pomocą pipety i biurety oznaczmy przez γ_0 i γ_b . Przy założeniu jednakowego błędu popełnionego przy pomiarze wysokości słupka cieczy, wartość ułamka γ_0/γ_b

- (a) wynosi $(d_2/d_1)^2$; (b) wynosi d_1/d_2 ; (c) wynosi $(d_1/d_2)^2$;
- (d) nie zależy od d_1 i d_2 .

242. Współczynnik x w równaniu $\text{mol/l} = x \cdot \text{mmol/ml}$ wynosi

- (a) 10^3 ; (b) 1; (c) 10^{-3} ; (d) Wartość x jest inna od ww.

243. pH dla 10^{-8} mol/l roztworu NaOH wynosi

- (a) 6; (b) 8; (c) ok. 7 (pH < 7); (d) ok. 7 (pH > 7).

244. Aby otrzymać 10% roztwór CuSO_4 , do 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ należy dodać H_2O ($d = 1 \text{ g/ml}$) w ilości

(a) 90 ml; (b) 270 ml; (c) 288 ml; (d) 450 ml.

245. Pobraną do analizy próbkę zawierającą składnik X przeniesiono ilościowo ze zlewki (przelanie roztworu i opłukanie zlewki wodą destylowaną) do kolby miarowej o nominalnej pojemności V_f . Po uzupełnieniu wodą destylowaną do kreski i dokładnym wymieszaniu zawartości kolby, pobrano z niej pipetą V_0 ml roztworu do analizy. W wyniku tej analizy określono ilość m gramów składnika X. Masa składnika X w wyjściowej próbce wynosi:

(a) m ; (b) $m \cdot V_f / V_0$; (c) $m \cdot V_0 / V_f$;

(d) żadna z ww. odpowiedzi nie jest prawidłowa.

246. Pobraną do analizy próbkę zawierającą składnik X przeniesiono ilościowo do zlewki (przelanie roztworu i opłukanie zlewki) do kolby miarowej o nominalnej pojemności V_f . Po uzupełnieniu wodą destylowaną do kreski i dokładnym wymieszaniu zawartości kolby, pobrano z niej pipetą V_0 ml roztworu do analizy. W wyniku tej analizy określono ilość gramów składnika X. Stężenie molowe składnika X (M – masa molowa składnika X, $[\text{g/mol}]$) w wyjściowej próbce wynosi

(a) $\frac{m}{M \cdot V_f}$; (b) $\frac{m \cdot V_f}{1000 \cdot M \cdot V_0}$; (c) $\frac{1000 \cdot m}{M \cdot V_f}$

(d) żadne z ww. wyrażeń nie jest poprawne.

247. Próbkę o objętości V_0 ml zawiera NiCl_2 ($C_0 \text{ mol/l}$) w buforze amoniakalnym. Objętość V ml $C \text{ mol/l}$ dimetylogliksymu HL, dodanego w ilości zapewniającej stężenie nie związanych w osad form dimetylogliksymu w powstałym roztworze równe $c^* \text{ mol/l}$, jest równa (przy założeniu, że objętość roztworu wynosi $V_0 + V$)

(a) $(2C_0 + c^*)V_0 / (C - c^*)$; (b) $(C_0 + 2C)V_0 / (C_0 + C)$;

(c) $(2C_0 - C + c^*)V_0$; (d) $(C_0 + C)V_0 / c^*$.

248. Liczba gramów Na_2CO_3 (M = masa molowa Na_2CO_3 , g/mol) którą należy odważyć, by do jego zmiareczkowania wobec oranżu metylowego ($\text{pH} = 4,4$) zużyć ok. 20 ml ok. 0,1 mol/l HCl wynosi około

(a) $M/2000$; (b) $M/1000$; (c) $2 \cdot 10^{-3} M$;

(d) żadna z ww. wartości liczbowych nie jest poprawna.

249. Do przygotowania 0,5 litra ok. 0,1 mol/l roztworu kwasu solnego należy pobrać objętość [ml] stężonego 36,5% HCl ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) wynoszącą około

(a) 4,2; (b) 8,5;

(c) Objętość stężonego roztworu HCl użytego do sporządzenia ok. 0,1 mol/l roztworu HCl zależy od rodzaju wzorca użytego do jego zmianowania (tj. określania jego stężenia);

(d) dwie z ww. odpowiedzi (uwag) są słuszne.

250. Równanie krzywej miareczkowania V_0 ml C_0 mol/l HCl za pomocą V ml C mol/l roztworu NaOH można wyrazić zależnością

$$\begin{aligned} \text{(a)} \phi &= \frac{C_0}{C} \cdot \frac{C - [H^+] + K_w/[H^+]}{C_0 + [H^+] - K_w/[H^+]} ; & \text{(b)} \phi &= \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C_0 - [H^+] + K_w/[H^+]}{C + [H^+] - K_w/[H^+]} ; \\ \text{(c)} \phi &= \frac{C_0}{C} \cdot \frac{C + [H^+] - K_w/[H^+]}{C_0 - [H^+] - K_w/[H^+]} ; & \text{(d)} \phi &= \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C_0 + [H^+] - K_w/[H^+]}{C - [H^+] + K_w/[H^+]} . \end{aligned}$$

251. Równanie krzywej miareczkowania V_0 ml C_0 mol/l NaOH za pomocą V ml C mol/l roztworu HCl można wyrazić zależnością

$$\begin{aligned} \text{(a)} \phi &= \frac{C_0}{C} \cdot \frac{C - [H^+] + K_w/[H^+]}{C_0 + [H^+] - K_w/[H^+]} ; & \text{(b)} \phi &= \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C_0 - [H^+] + K_w/[H^+]}{C + [H^+] - K_w/[H^+]} ; \\ \text{(c)} \phi &= \frac{C_0}{C} \cdot \frac{C + [H^+] - K_w/[H^+]}{C_0 - [H^+] - K_w/[H^+]} ; & \text{(d)} \phi &= \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C_0 + [H^+] - K_w/[H^+]}{C - [H^+] + K_w/[H^+]} . \end{aligned}$$

252. Przyjmując $\underline{n} = (2[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^{-}]) / ([H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^{-}] + [HC_2O_4^{-}])$, równanie krzywej miareczkowania V_0 ml C_0 mol/l $H_2C_2O_4$ za pomocą V ml C mol/l roztworu NaOH można wyrazić zależnością

$$\begin{aligned} \text{(a)} \phi &= \frac{C_0}{C} \cdot \frac{C - [H^+] + K_w/[H^+]}{\underline{n} C_0 + [H^+] - K_w/[H^+]} , & \text{(b)} \phi &= \frac{C}{C_0} \cdot \frac{\underline{n} C_0 - [H^+] + K_w/[H^+]}{C + [H^+] - K_w/[H^+]} \\ \text{(c)} \phi &= \frac{C}{C_0} \cdot \frac{C + [H^+] - K_w/[H^+]}{C_0 - [H^+] - K_w/[H^+]} , & \text{(d)} & \text{żadna z ww. zależności nie jest prawidłowa.} \end{aligned}$$

253. Odważkę $m = 0,6428$ g NaCl ($M_{NaCl} = 58,443$ g/mol) przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 ml skąd, po dopełnieniu wodą do kreski i dokładnym wymieszaniu, pobrano 25,00 ml roztworu, który rozcieńczono wodą destylowaną do ok. 100 ml, zadano roztworem K_2CrO_4 i zmiareczkowano objętością $V = 28,55$ ml C mol/l $AgNO_3$. Wartość C wynosi

- (a) 0,3852; (b) 0,0963; (c) 0,0241;
- (d) żaden z ww. wyników nie jest poprawny.
254. W celu oznaczenia SCN^{-1} metodą Volharda, do zakwaszonego (HNO_3) roztworu próbki badanej dodano 25,00 ml 0,1022 mol/l AgNO_3 oraz zakwaszony (HNO_3) roztwór $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Nadmiar jonów Ag^{+1} odmiareczkowano objętością 5,65 ml 0,0987 mol/l NH_4SCN . Masa [g] SCN^{-1} w próbce badanej wynosi (M_{SCN} = masa molowa SCN^{-1} [g/mol]; M_{Ag} = masa molowa Ag^{+1} [g/mol])
- (a) $(25,00 - 0,1022 \cdot 5,65) \cdot M_{\text{SCN}}$;
- (b) $0,001 \cdot (25,00 - 0,1022 \cdot 5,65) \cdot M_{\text{SCN}}$;
- (c) $0,001 \cdot 5,65 \cdot 0,0987 \cdot M_{\text{Ag}}$;
- (d) $0,001 \cdot 5,65 \cdot 0,0987 \cdot M_{\text{SCN}}$.
255. Do próbki badanego roztworu NaCl dodano nieco roztworu K_2CrO_4 i otrzymaną mieszaninę zmiareczkowano 22,05 ml 0,1054 mol/l roztworem AgNO_3 (metoda Mohra). Masę m [g] jonów chlorkowych w badanej próbce oblicza się ze wzoru ($M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g/mol}$)
- (a) $m = 0,001 \cdot 0,1054 \cdot 22,05 \cdot 35,45$;
- (b) $m = 0,1054 \cdot 22,05 \cdot 35,45$;
- (c) $m = 0,001 \cdot 0,1054 \cdot 22,05 \cdot 35,45 / 2$;
- (d) do obliczenia m potrzebna jest jeszcze znajomość masy molowej AgNO_3 .
256. Do wizualnej detekcji punktu końcowego przy miareczkowaniu kwasu HL (o stałej dysocjacji k_1) za pomocą NaOH należy dobrać taki wskaźnik, którego zakres zmiany barwy leży dostatecznie blisko lub obejmuje pH odpowiadające
- (a) $\text{pH} = \text{p}k_1$ dla HL;
- (b) pH roztworu NaL;
- (c) $\text{pH} = 7$, gdyż punktowi zubożnienia kwasu zasadą odpowiada zawsze roztwór obojętny;
- (d) każda z powyższych sugestii jest nieodpowiednia.
257. Miareczkowanie CH_3COOH za pomocą NaOH przeprowadza się w obecności
- (a) wskaźnika „5,1”;
- (b) oranżu metylowego (3,1 - 4,4);
- (c) fenoloftaleiny (8,0 - 10,0);
- (d) dwa z ww. wskaźników nadają się tu do detekcji punktu końcowego.

258. Wartość $C \cdot V$ jest wyrażona w mmolach, jeśli

- (a) C [mol/ml] i V [ml];
- (b) C [mol/l] i V [ml];
- (c) C [mmol/l] i V [l];
- (d) w dwóch spośród ww. przypadków ten warunek jest spełniony.

259. 11,6 g dimetylogliksymu $(CH_3C=NOH)_2$ ($M_1 \cong 116$ g/mol) znajduje się w 1 litrze alkoholowego roztworu. Ilość ml tego roztworu potrzebna do ilościowego strącenia niklu w próbce zawierającej 0,0118 g Ni ($M_2 \cong 59$ g/mol) wynosi nieco ponad:

- (a) 2 ml; (b) 4 ml; (c) 8 ml;
- (d) udzielenie prawidłowej odpowiedzi wymaga podania gęstości tego roztworu.

260. Do zmiareczkowania 0,252 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (masa molowa $M = 126$ g/mol) w środowisku kwaśnym (H_2SO_4) zużyto 20 ml C [mol/l] roztworu $KMnO_4$. Stężenie C roztworu $KMnO_4$

- (a) wynosi 0,140; (b) wynosi 0,056; (c) wynosi 0,04;
- (d) nie można obliczyć, gdyż nie podano objętości roztworu $H_2C_2O_4$.

261. Masa molowa Cu wynosi $M = 64$ g/mol. Na zmiareczkowanie jodu powstałego w wyniku reakcji KI z Cu^{+2} w środowisku buforu octanowego zużyto 25 ml 0,1 mol/l $Na_2S_2O_3$. Ilość miedzi w próbce miareczkowanej wynosi

- (a) 1,25 mmola; (b) 2,5 mmola; (c) 0,08 g;
- (d) dwie z ww. odpowiedzi są prawidłowe.

262. Stężenie jonów Ca^{+2} w wodzie wynosi 10 ppm; 1 ppm X odpowiada 1 części wagowej X na 10^6 części wagowych roztworu, $M(Ca) = 40$ g/mol. Wynika stąd, że

- (a) przybliżona wartość stężenia wapnia wynosi 0,008 mol/l;
- (b) przybliżona wartość stężenia wapnia wynosi $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
- (c) na zmiareczkowanie 100 ml tego roztworu należy zużyć 25 ml 0,001 mol/l EDTA;
- (d) dwie z ww. odpowiedzi są poprawne.

263. Próbkę $V_0 = 100$ ml roztworu zawierającego C_1 mol/l HCl, C_2 mol/l NaCl, C_3 mol/l $MgCl_2$ i C_4 mol/l $ZnCl_2$ przepuszczono przez kationit w formie kwaśnej po jego uprzednim przemyciu wodą. Kationy wyparły z kationitu wodór, uwolniony do roztworu w postaci jonów H^{+1} . Liczba mmoli jonów H^{+1} które zebrano w wycieku z kolumny wynosi

- (a) $(C_2 + C_3 + C_4)V_0$; (b) $(C_1 + C_2 + C_3 + C_4)V_0$; (c) $(C_1 + C_2 + 2C_3 + 2C_4)V_0$;
- (d) żaden z ww. wyników nie jest poprawny.

264. Do przygotowania 0,5 litra ok. 0,1 mol/l roztworu NaOH należy pobrać objętość [ml] stężonego 50% NaOH ($d = 1,53 \text{ g/ml}$) wynoszącą około

(a) 2,6; (b) 4; (c) 5;

(d) objętość stężonego roztworu HCl użytego do sporządzenia ok. 0,1 mol/l roztworu NaOH zależy od rodzaju wzorca użytego do jego zmianowania (tj. określania jego stężenia).

12.5. Teksty do uzupełnienia

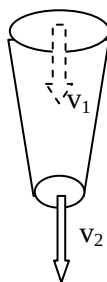
265. Woda ultraczysta – to A1 pozbawiona A2 nieorganicznych i A3. Czystość A1 ocenia się rutynowo przez pomiar jej przewodnictwa. Pomiar A4 ten nie dostarcza jednak informacji o A2 niejonowych, takich jak mikroorganizmy, niejonowe molekuły A3. A1 ultraczysta charakteryzuje się (niską, wysoką) opornością czyli (wysokim, niskim) przewodnictwem oraz (niską, wysoką) wartością TOC⁴. A1 ultraczystą stosuje się w technikach analizy śladowej. A1 A5 otrzymuje się zwykle się z A1 wodociągowej. Układ do otrzymywania A1 A5 z A1 z kranu składa się z:

- (a) układu wstępnego oczyszczania z granulowanym A6 aktywnym, czynnikiem maskującym jony oraz filtrem z włókna polipropylenowego; A6 A7 (obniża, podwyższa) stężenie wolnego chloru, przykładowo z 3 ppm do 0,1 ppm. Rozpuszczone substancje A3 są przy tym (adsorbowane, absorbowane) na porowatej matrycy węglowej. A1 wstępnie oczyszczona przechodzi następnie przez
- (b) spiralną cienkowarstwową membranę na której zachodzi proces odwróconej A8, dzięki któremu na A9 zatrzymuje się ok. 95-97% kationów. Dalsza dejonizacja, zwana elektrodejonizacją, zachodzi w polu (elektrycznym, magnetycznym), utworzonym ze źródła prądu (stałego, zmiennego), A9 jonowymiennych i żywic A10 jonowymiennych). A11 migrujące w polu A12 są usuwane ze strumienia A1. Oczyszczona A1 oddziałuje z składnikami atmosfery i ze ściankami A13, w którym jest przechowywana. A13 z politetrafluoroetylen (PTFE) wykazują stosunkowo niski poziom ekstrahowalnych, (krótkołańcuchowych, długołańcuchowych) składników tego polimeru. A1 wysokiej czystości, wskutek nieprawidłowego przechowywania, może zawierać rozpuszczone gazy, związki A3, bakterie, czasem wirusy. Gładka powierzchnia wewnętrznych ścian A13 z A1 zmniejsza możliwość tworzenia się błon biologicznych i ułatwia ich przemywanie. Naświetlanie A1 lampą emitującą promieniowanie UV niszczy bakterie.

266. *Zasada działania pompki wodnej.* Przez przewód o niejednakowej powierzchni A1 poprzecznego przepływa z dużą prędkością strumień cieczy. Przez węższy A1, o powierzchni (S_1 , S_2), patrz rysunek, gdzie $S_1 > S_2$, A2 przepływa z A3 (v_1 , v_2), przy czym

⁴ Akronim od *Total Organic Carbon* (całkowity węgiel organiczny).

($v_1 > v_2$, $v_1 = v_2$, $v_1 < v_2$). Objętość A2, która przepływa w czasie dt przez przekroje o A4 A1 S_1 i S_2 wynosi odpowiednio $S_1 v_1 dt$ i A5, przy czym czas dt jest dostatecznie krótki, by można założyć, że fragmenty przewodu przy S_1 i S_2 mają kształt walcowy. Gdy A2 jest nieściśliwa, czyli (zmniejsza, nie zmienia) objętości, to zachodzi równość A6, skąd $S_1 v_1 = S_2 v_2$, lub krócej $Sv = \text{const}$. Zatem gdy S maleje to v (rośnie, maleje), czyli ciecz płynąca w kierunku węższego A1 (zwiększa, zmniejsza) prędkość, czyli porusza się ruchem (przyspieszonym, opóźnionym). Oznacza to, że na ciecz w (węższej, szerszej) części przewodu działa ze strony cieczy w (węższym, szerszym) przewodzie siła, która jest wynikiem różnicy A7 w różnych A1 A8 A2, a więc A7 jest większe przy (S_1 , S_2) niż przy (S_1 , S_2). Gdy A7 w S_1 jest równe A7 atmosferycznemu, to A7 w S_2 jest (wyższe, niższe) od A7 atmosferycznego. Wówczas A8 A2 wykazuje działanie ssące. Na tym A9 działaniu A8 opiera się praca A10 wodnej.



267. O rozpuszczalności (s) trudnorozpuszczalnego wodorotlenku **Me(OH)_m**, scharakteryzowanego iloczynem rozpuszczalności K_{so} , w roztworze NaOH decyduje zdolność jonów A1 do tworzenia (form uprotonowanych, kompleksów), przy czym wzrost rozpuszczalności s dla A2 ze wzrostem stężenia jonów A3 następuje wówczas, gdy liczba (m) A4 A3 skoordynowanych wokół A4 A1 spełnia zależność ($0 \leq m < u$, $m = u$, $m > u$). Wartość A5 A2 (zależy, nie zależy) od wartości stałych trwałości K_m^{OH} A6. Wartość s przy wysokich stężeniach A4 A3 jest tym większa, im A7 jest wartość iloczynów $K_{so} \cdot K_m^{OH}$; dotyczy to jednak A6 $Me(OH)_m^{+u-m}$ z wartością m spełniającą zależność ($0 \leq m < u$, $m = u$, $m > u$).
268. O rozpuszczalności (s) trudno rozpuszczalnej soli **MeL_u** w kwasach mineralnych, np. HNO_3 , decydują właściwości (kationu, anionu) tej soli, a mianowicie im (silniejszy, słabszy) jest kwas HL dysocjujący z odszczepieniem A1 L^{-1} , tym (większe, mniejsze) są zmiany A2 spowodowane dodaniem A3 mineralnego i wynikającym stąd obniżeniem A4 roztworu. Jeśli L^{-1} jest A1 mocnego A3, to dodatek A3 mineralnego nie spowoduje rozpuszczenia A5 – również w przypadkach, gdy wartość iloczynu A2 K_{so} tej soli jest stosunkowo (mała, duża), co dotyczy m.in. **PbCl₂** ($pK_{so} = 4,67$). Obecność jonów Cl^{-1} może jednak spowodować wzrost rozpuszczalności tych soli typu A5, których kationy A6 tworzą (rozpuszczalne, nierozpuszczalne) A7 $MeCl_m^{+u-m}$, w których w spełnia zależność ($0 \leq m < u$, $m = u$, $m > u$). Z tego powodu następuje m.in. wzrost A2 **AgCl** ($pK_{so} = 9,75$) w stężonych roztworach NaCl. W innych przypadkach, dodatek A3

mineralnego może spowodować wytrącenie się nowego osadu, np. po dodaniu A3 siarkowego do układu dwufazowego zawierającego PbCl_2 tworzy się osad PbSO_4 . W innych przypadkach, rozpuszczanie się soli jest wynikiem działania czynników utleniających na aniony odpowiednich soli, np. utleniające działanie stężonego HNO_3 na jony siarczkowe powoduje rozpuszczanie siarczków, np. CuS .

269. Stosunek masy molowej analitu do masy molowej ważonego związku X zawierającego ten A1 nazywa się mnożnikiem analitycznym. Jest to liczba, przez którą należy (pomnożyć, podzielić) masę osadu X aby otrzymać masę A1. Na przykład, przy oznaczaniu (Cl^- , Ag^+) jako A1 w postaci AgCl , A2 analityczny wynosi 0,7527. W tym przypadku, związek otrzymany w wyniku prażenia jest (taki sam jak, inny niż) strącony osad. W wielu przypadkach, A3 przekształca się w wyniku (suszenia, prażenia) w (inny, taki sam) związek. Na przykład, przy strącaniu A4 w postaci wodorotlenku otrzymuje się mieszaninę $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i FeOOH , z której po (wysuszeniu, wyprażeniu) powstaje A5. Innym przykładem jest osad MgNH_4PO_4 , który w wyniku (suszenia, prażenia) przekształca się w $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, po odłączeniu gazowych produktów: A6 i A7, co wyraża reakcja A8.
270. Osad strącony w celu analizy grawimetrycznej (może, nie powinien) zawierać składników, (nie ulegających, ulegających) usunięciu w wyniku prażenia tego A1. Obecnie (kationy, aniony) mogą wbudowywać się w sieć A2 A1, tworząc tzw. kryształy mieszane. Innym źródłem zanieczyszczeń A1 jest zjawisko okluzji, polegające na mechanicznym zatrzymywaniu A3, zwanego *ługiem macierzystym*, wewnątrz struktury A2 A1. Do A4 A1 prowadzi też zjawisko adsorpcji, polegające na gromadzeniu się (cząsteczek, jonów) (na powierzchni, wewnątrz) kryształów A1. Zjawisko A5 staje się znaczące zwłaszcza w przypadkach, gdy (powierzchnia, objętość) właściwa A1, czyli A6 A1 przeliczona na jednostkę jego masy, jest (duża, mała).
271. Osad przeznaczony do analizy grawimetrycznej należy strącić przez dodawanie odpowiedniego reagenta (dostatecznie szybko, powoli), najlepiej z (biurety, pipety, cylindra miarowego) do (ogrzanego, zimnego) roztworu zawierającego A1, czyli składnik oznaczany, (przy ciągłym mieszaniu, bez mieszania) środowiska reakcyjnego. Przestrzeganie tych zasad pozwala, z reguły, otrzymać A2 o wymaganej (czystości, strukturze krystalicznej). Wymagana A3 A2 – to (obecność, brak) nieusuwalnych przy prażeniu zanieczyszczeń w (osadzie, roztworze). Wymagana struktura A4 – to kryształy dostatecznie (duże, małe), co sprzyja (sączeniu, przemywaniu) A2. Przemywanie A2 polega zasadniczo na usuwaniu (jonów, cząsteczek) zaadsorbowanych (na powierzchni, wewnątrz) kryształów A2.
272. Strącony osad (odsącza się, przemywa) w celu oddzielenia tego A1 od ługu macierzystego. Do sączenia A1, który w dalszym toku analizy będzie podlegał obróbce termicznej w wysokich temperaturach, czyli (suszeniu, prażeniu), stosuje się odpowiednio sączki bibułowe spreparowane z czystej celulozy, tzw. A2 ilościowe, które praktycznie nie pozostawiają (popiołu, składników gazowych) po ich spalaniu. A2 te różnią się wielkością porów; tzw. A2 twarde, o (gęstej, rozrzedzonej) strukturze porów, służą zasadniczo do sączenia osadów (drobnokrystalicznych, grubokrystalicznych), sączki

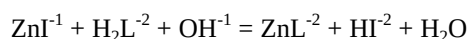
miękkie – do sączenia osadów (drobnokrystalicznych, grubokrystalicznych). A1, które wystarczy (wyprażyć, wysuszyć) przed ich ważeniem, oddziela się przez sączenie na tzw. *tyglach Schotta* z warstwą porowatego szkła. Początkowo sączy się A1 przez *dekantację*, zlewając na A2 ciecz znad A1, pozostawiając główną część A1 w zlewce. Następnie dodaje się do A3 porcję cieczy przemylającej, czyli (czystej wody, rozcieńczonego roztworu amoniaku, rozcieńczonego roztworu NaCl) – zależnie od właściwości osadu. Po zamieszaniu zawartości A3, mieszaninę pozostawia się do A4 A1 i powtórnie zlewa A5 znad A1. Czynności te powtarza się kilkakrotnie, po czym przenosi się osad na A2 i przemylwa go A6 przemylającą, aż do zaniku reakcji na jony A7, co stwierdza się po dodaniu kropli roztworu AgNO_3 do kropli przesączu. Przeprowadzenie tej reakcji jakościowej wiąże się z wprowadzeniem roztworu A8 przed strąceniem A1. (Sączenia, przemylanie) A1 należy wykonywać w sposób ilościowy, tj. bez strat tego A1. W tym celu należy przenieść na sączek A1 znajdujący się na ściankach A3 i na przeciku szklanym, który służył do mieszania zawartości A3 w trakcie strącania A1.

273. Sączek z przemyltym A1 umieszcza się w tyglu (Schotta, porcelanowym), po czym suszy wstępnie w A2 w celu zapobieżenia pękaniu ogrzanego A3 w kontakcie z wilgotnym A4 z A1 i A5. A4 spala się ostrożnie w płomieniu A5 gazowego, po czym praży nad A5 lub w piecu elektrycznym. Po ok. 30 min. osad wstawia się do eksykatora w celu ostudzenia A3 z A1 do temperatury pokojowej i A6. Procedurę prażenia i ważenia A3 z A1 powtarza się do uzyskania stałej A7, co w praktyce oznacza, że kolejne wyniki ważenia mogą różnić się między sobą co najwyżej o kilka dziesiątych części (miligram, grama). Masę tygla z osadem odejmuje się od masy tygla, wypróżnionego uprzednio do stałej A7.
274. Przystępując do ważenia ciała na A1 analitycznej należy sprawdzić, czy A1 ta jest wypoziomowana, a wskazówka przy nieobciążonych A2 A1 przyjmuje położenie A3. Temperatura A4 ważonego powinna być równa A5 otoczenia A1. Tygle, naczynka wagowe i inne A4 (suszone, prażone) w suszarce lub (suszone, prażone) nad palnikiem lub w A6 elektrycznym należy pozostawić do A7 w eksykatorze w pokoju wagowym. A4 ważne kładzie się na (lewej, prawej) szalce A1, pośrodku tej A8. Na A1 włącznikowo-uchylnej, zwanej potocznie A1 automatyczną, odważniki gramowe i A9 zawieszają się na lewej A10 A1 za pomocą zespołu dźwigni i pokręteł. Odczyt (masy, ciężaru) A4 dokonuje się za pośrednictwem wskazania pokręteł i wskazówki A1. Po zrównoważeniu A1, gdy skala A1 (zaaretowanej, odaretowanej) pozostaje w polu widzenia, zapisuje się wynik ważenia A4 w dzienniczku laboratoryjnym.
275. Analiza grawimetryczna jonów Fe^{+3} w postaci Fe_2O_3 polega na strąceniu jonów A1 w postaci A2. W tym celu, do próbki soli A1 zakwaszonej A3 w celu wprowadzenia jonów A4 dodaje się roztwór A5 aż do uzyskania wyraźnego zapachu A5. Strącanie A1 polega na wiązaniu jonów A6 za pomocą cząsteczek A5 wg reakcji A7, w wyniku czego pH roztworu (rośnie, maleje), a więc rośnie stężenie jonów A8 i zostaje przekroczony iloczyn rozpuszczalności A2. Dalszy dodatek roztworu A5 powoduje strącanie jonów A1 w postaci A2. Po strąceniu, osad A2 pozostawia się w celu A9. A2 sączy się przez sączek A10, po czym A11 za pomocą A12, aż do stwierdzenia nieobecności jonów A4 w przesączu. Wcześniej należy przygotować czysty A13 (szklany, porcelanowy).

nowy) (wyprażony, wysuszony) w temperaturze A14. Masa A13 wynosi m_1 . Po wysuszeniu, A10 z (A2, Fe_2O_3) i spaleniu A10, A10 z (A2, Fe_2O_3) (suszy, praży) w A14 lub w A15. Po (wysuszeniu, wyprażeniu), A13 z (A2, Fe_2O_3) pozostawia przez ok. 45 min w temperaturze pokojowej w celu A16 i waży na wadze (technicznej, analitycznej) z dokładnością A17. Ważenie A13 z A18 należy wykonać co najmniej A19, w celu stwierdzenia A20. Otrzymujemy stąd A21 (A13, A14 z A18) wynoszącą m_2 gramów. A21 A18 wynosi więc A22, a więc A21 A1 w analizowanej próbce wynosi A23, gdzie A24 jest A21 molową A1, A25 jest A21 A26 A18.

276. *Analiza grawimetryczna jonów Ba^{+2}* polega na strąceniu jonów A1 w postaci A2. W tym celu, do próbki soli A1, zakwaszonej A3 dodaje się kroplami roztwór (HCl , H_2SO_4) w nadmiarze względem A1. Nadmiar A4 zapewnia całkowitość A5 jonów A1 w postaci A2. Po strąceniu, osad A2 pozostawia się na A6 w celu A7. Następnie A2 sączy się przez (tygiel Schotta, sączek bibułowy), po czym A7 za pomocą A8, aż do stwierdzenia negatywnej reakcji na jony (Cl^{-1} , SO_4^{-2}); reakcję tę przeprowadza się za pomocą roztworu (AgNO_3 , BaCl_2). Wcześniej należy przygotować czysty tygiel (Schotta, porcelanowy), który (suszy się, praży) do stałej (A9 masy) w tej temperaturze, w której będzie (suszony, prażony) A2. (Wysuszony, wyprażony) A10 wkłada się do A11, który przenosi się do A12 wagowego. Gdy A10 osiągnie A13 (100°C , pokojową), co następuje po ok. 45 min, waży się go na wadze (analitycznej, technicznej) z dokładnością $\pm (0,01 \text{ g}, 0,1 \text{ mg})$. Ważenie A10 należy wykonać co najmniej (jeden raz, dwukrotnie). Otrzymujemy stąd masę A10 wynoszącą m_1 gramów. W tym A10 umieszcza się sączek (bibułowy, szklany) z osadem A2. Aby zapobiec pęknięciu A10, A14 z wilgotnym A15 A2 należy A16 w suszarce. Następnie A10 z A15 zawierającym A16 A2 spala się ostrożnie nad A17, po czym (suszy, praży), w tych samych warunkach co pusty A12. Ważenie (A12) z (wysuszonym, wyprażonym) A16 A2 należy wykonać co najmniej A18, w celu stwierdzenia stałej A9. Otrzymujemy stąd A9 A10 z A2 wynoszącą m_2 . Masa A2 wynosi więc A19. Masę Ba^{+2} w próbce pobranej do analizy obliczamy ze wzoru A20, gdzie A19 jest A9 preparatu A2, A21 i A22 są A9 molowymi [g/mol] A1 i A2.

277. *Analiza miareczkowa jonów Zn^{+2}* . A1 można oznaczyć kompleksometrycznie za pomocą A2, oznaczonego jako $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$. Reakcja przebiega w środowisku buforu A3, o pH wynoszącym ok. A4, w obecności A5 jako wskaźnika. W tych warunkach oznaczania, dominująca forma A5, czyli HI^{-2} , ma zabarwienie A6, natomiast kompleksy A1 z A5, mianowicie ZnI^{-1} i ZnI_2^{-4} , mają zabarwienie A7. Kompleksy A1 z A2 są A8, podobnie jak kompleksy A1 z amoniakiem. W warunkach oznaczenia, kompleksy A1 z A5 są (silniejsze, słabsze) niż kompleksy A1 z A2, ale (silniejsze, słabsze) od hydroksokompleksów A1 i kompleksów A1 z A9. Stężenie analityczne A5 jest ok. $10^2 - 10^3$ razy (większe, mniejsze) niż stężenie analityczne A1. W trakcie miareczkowania, formy zasadowe A2 wiążą w pierwszej kolejności jony A1 oraz jony A1 związane w A10 A1 i kompleksy A1 z A9. Dopiero pod koniec miareczkowania A2 reaguje z kompleksami A2 z A5, co można wyrazić równaniem



skąd wynika, że uwalnia się forma A11 A5, której barwa, łącznie z barwą kompleksów A2 z A5, nadaje roztworowi zabarwienie A12. Kolejna kropla A2 powoduje pojawienie się zabarwienia A6, co określa punkt końcowy A13. Ponieważ jony A1 tworzą z formami zasadowymi A2 kompleksy o składzie stechiometrycznym A14, wynika stąd, że masę A1 w próbce miareczkowanej C mol/l roztworem A2 określa wartość liczbową A15, gdzie: A16 i A17.

278. *Metoda Zimmermanna-Reinhardta*. W oznaczaniu (Fe^{+2} , Fe^{+3}) metodą A1, do próbki dodaje się roztwór A2 w celu (utlenienia, redukcji) jonów A3 do A4. Konieczny jest dodatek niewielkiego nadmiaru A2 dla upewnienia się, że (utlenienie, redukcja) jonów (A3, A4) jest całkowita; reakcję tę przeprowadza się w temperaturze (pokojowej, podwyższonej). Nadmiar A2 usuwa się roztworem A5. W wyniku tej reakcji powstaje A6, tworzący nową fazę w tym układzie. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się roztwór A1, zawierający A7, A8 i A9. A7 (obniża, podwyższa) potencjał redoks układu, co zapobiega (utlenieniu, redukcji) jonów A10, gdyż w przeciwnym przypadku wyniki oznaczenia A3 byłyby (zawyżone, zaniżone). Do otrzymanego układu (jednofazowego, dwufazowego) dodaje się roztwór A11 jako titrant. Koniec miareczkowania wskazuje moment (zabarwienia, odbarwienia) się (roztworu, osadu). Przy tym A8 wiąże jony (A3, A4) z wytworzeniem (osadu, bezbarwnych kompleksów). Masę oznaczanych jonów A3 określa wzór A12, w którym A13 oznacza stężenie molowe (A2, A11), A14 jest objętością (A11, A2) zużytą do momentu (zabarwienia, odbarwienia) się (roztworu, osadu), A15 jest masą molową (A3, A11). Zbyt duży nadmiar A2 jest niekorzystny, gdyż A6 ulega wówczas wyraźnej (dysproporcjonacji, synproporcjonacji), w wyniku której powstaje m.in. A16, nadająca fazie (stałej, ciekłej) – przed miareczkowaniem za pomocą roztworu A11 – odcień (szary, żółty). W tym przypadku oznaczenie należy powtórzyć na nowej próbce; A16 mógłby bowiem ulec (utlenieniu, redukcji) po dodaniu roztworu (A2, A11), co prowadziłoby do (zaniżania, zawyżania) wyników analizy A3.

Rozdział 13

Odpowiedzi

1. Powierzchnia ssąca (tj. powierzchnia poddawana podciśnieniu) w lejku zwykłym obejmuje tylko niewielki fragment złożonego w stożek sącza bibułowego – w pobliżu jego wierzchołka, nad rurką spływową. W lejku analitycznym, powierzchnia ssąca jest w przybliżeniu równa powierzchni wyżłobień między żebrami tego lejka.
2. Opadający segment cieczy wytwarza podciśnienie, które jest źródłem siły ssącej ciecz poprzez bibułę (membranę).
3. (a) Przyczyną jest podciśnienie wytwarzane nad powierzchnią cieczy w pipecie. To podciśnienie może być także spowodowane przepływem gazu przez przewód o niejednakowym przekroju. W okolicy przewężenia tego przewodu wytwarza się podciśnienie, które zasysa ciecz ze zbiornika 2. Zassana ciecz jest następnie rozpylana (u wylotu rurki walcowej) strumieniem gazu 1 na małe kropelki (patrz rys. a, b), co dokonuje się w różnego rodzaju 'sprejach', a także w tzw. nebulizerach, wchodzących w skład urządzeń do spektrometrii atomowej (AAS, ICP-AES).
4. *Wskazówka.* Po zamknięciu dopływu wody, w przestrzeni między powierzchnią swobodną cieczy a tygłem wewnątrz kolby istnieje podciśnienie, które może zassać wodę do wnętrza kolby.
5. Nie.
6. Ciężar $\mathbf{F} = m\mathbf{g}$, gdzie m jest masą (skalarem), $\mathbf{g}$ – przyspieszeniem ziemskim (wektory zaznacza się czcionką pogrubioną).
7. Ciężar wyraża się w jednostkach siły (np. niutonach), masę wyraża się np. w gramach.
14. Jednym z powodów jest korozja odważników. Masa metali i wytworzonych z niego tlenków jest różna – co oznacza, że masa skorodowanego odważnika jest większa niż odważnika nie skorodowanego. Korozji i zanieczyszczeniu pyłem podlegają także inne części mechaniczne wagi. Należy zwracać także uwagę na stan krawędzi pryzmatu wagi.
15. Szalka z bańką szklaną przeważa po wypompowaniu powietrza. W próżni siły wyporu działające na bańkę i kulkę będą równe zeru (czyli – jednakowe); próżnia – to obszar pozbawiony cząstek materialnych; z definicji, masa ośrodka próżniowego równa się zeru.
16. 1 kg ołowiu. Pytanie „co jest cięższe” dotyczy ciężaru (a więc siły), nie masy. Należy uwzględnić fakt, że przy ważeniu porównujemy *de facto* (przy założeniu jednakowych ramion wagi) siły nacisku na szalki. Ponieważ 1 kg waty zajmuje większą objętość, dlatego siła wyporu waty w ośrodku materialnym (np. w powietrzu) jest większa (por. p. 1.6.3). Dla wzmocnienia poglądowości efektu, można wyobrazić sobie ważenie odnośnych ciał ...pod wodą.
17. (a) Nie; ze wzrostem temperatury zmienia się objętość kolby; (b), (c) to zależy od wymaganej dokładności pomiaru; należy zwrócić uwagę na fakt, że menisk (wklęsły) jest tu

niewidoczny; (d) nie; należy zauważyć, że zawiesina może zawierać fazy rozwarstwione (np. mleko kwaśne) lub rozproszone w fazie rozpraszającej (np. mleko słodkie).

18. (a) i (b) – tak.

19. Szybkość parowania cieczy jest najmniejsza z kolby miarowej; odgrywa tu rolę nie tylko przekrój poprzeczny walcowej części tej kolby, ale i jej długość¹. W efekcie, parowanie cieczy z kolby jest znacznie utrudnione. Z drugiej strony, pozostawienie otwartej zlewki z cieczą (duża powierzchnia swobodna parowania) na szalce wagi analitycznej powoduje szybkie ‘płynięcie’ wskazań tej wagi.

20. (a) Nie; duża powierzchnia parowania do otwartej przestrzeni, niebezpieczeństwo zanieczyszczenia szalki wagi(!) dyskwalifikują tę opcję; (b) można; (c) zasadniczo też można.

21. Nie; należy tylko zadbać o usunięcie wody bibułą z zewnętrznej strony (nóżki) pipety (napełnionej i nie napełnionej) oraz kropli cieczy wystającej przy końcówce pipety.

22. Nie.

23. (a) Tak; (b) Wydmuchiwanie resztek rozpuszczalnika z pipety w trakcie kalibracji wymagałoby również każdorazowego jej wydmuchiwania przy odmierzaniu cieczy pipetą (wszelki pośpiech w usuwaniu cieczy z pipety jest niewskazany). Przy tym (ewentualne) wydmuchiwanie cieczy należałoby wykonywać za pomocą urządzenia zasysającego, a nie ustami (wprowadzanie pary wodnej, ulegającej kondensacji wewnątrz pipety); (c) Patrz zadanie poprzednie; (d) Współmierność V_f/V_0 jest inna w przypadku, gdy kropla cieczy jest i gdy nie jest wydmuchiwana z pipety; objętość V_0 jest większa, gdy ciecz jest wydmuchiwana.

24. Nie.

25. Tak; nie można bowiem założyć *a priori*, że rozszerzalność objętościowa kolby i pipety w funkcji temperatury przebiega z zachowaniem proporcjonalności między ich objętościami. Proporcjonalność tę wyklucza m.in. odmienny kształt tych ciał.

26. Adhezja dotyczy przylegania różnych ciał, np. wody i powierzchni szkła. Zjawisko kohezji dotyczy przylegania (przyciągania się) cząsteczek tej samej substancji; dzięki temu np. kropelki rtęci lub wody łączą się w większe krople.

27. Ponieważ sedymentacja (opadanie) kurzu zachodzi w kierunku pionowym (z góry w dół), dlatego po odwróceniu biurety na oddziaływanie kurzu nastawiona jest tylko wąska powierzchnia otworu w nóżce biurety, a nie stosunkowo duża powierzchnia górnego otworu biurety. Przy odwróceniu biurety może jednak spływać do wnętrza biurety smar z kranu, co stwarza pewne niedogodności (istnieje jednak wiele prostych sposobów zabezpieczania górnego otworu biurety, np. woreczek foliowy + gumka).

¹ Por. drugie prawo Ohma, $R = \rho \cdot l/S$ (l – długość przewodu, S – jego przekrój poprzeczny); należy posłużyć się analogią: $l \Leftrightarrow$ długość ‘komina’ kolby, $S \Leftrightarrow$ pole jego przekroju poprzecznego; długość i przekrój poprzeczny tego ‘komina’ wpływają na szybkość parowania wody zawartej w kolbie, tak jak przewód stawia opór przepływowi elektronów.

28. (1) Naczyni miarowych: kolb, pipet, biuret(!) oraz innych (np. kuwet do oznaczeń spektrofotometrycznych) nie wolno suszyć w suszarkach. (2) Z wyższej prężności pary acetonu niż wody w danej temperaturze (np. w temp. pokojowej) wynika większa efektywność (szybkość) suszenia, zwłaszcza w systemie przepływowym. Dlatego po umyciu naczynia wodą wodociągową i przemyciu go wodą destylowaną zaleca się przemycie go niewielką porcją acetonu.

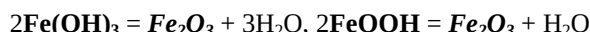
29. Przy stosowaniu dekantacji, przemycanie osadu następuje już w zlewce, w której osad ten został strącony. Należy zadbać o to, by każdorazowo usuwać znad głównej części osadu niemal cały roztwór przy jego przenoszeniu znad osadu na sączek. Przeniesioną na sączek (i wstępnie oczyszczoną) główną porcję osadu przemycia się także na sączku (gruba warstwa osadu stwarza opór przepływowi cieczy, zwłaszcza wówczas, gdy przepływ ten jest uwarunkowany tylko siłami grawitacji i przenikania kapilarnego. Wadą tych operacji jest ich długotrwałość, związana z każdorazowym odczekaniem na opadnięcie osadu.

30. Przy prażeniu dolomitu (minerał złożony z węglanów wapnia i magnezu) wydziela się w tych warunkach także CO_2 . Przy suszeniu w suszarce zostaje usunięta woda zawilgoceń.

31. Nie.

32. Po wprowadzeniu stężonego H_2SO_4 (substancja o silnych właściwościach higroskopijnych!) do sacharozy powstaje zwęglony, czarny produkt. Wynika stąd, że pod wpływem H_2SO_4 następuje oddzielenie cząsteczek wody, które w sacharozie ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) nie występują w gotowej postaci, a tylko jako atomy wodoru (H) i grupy OH połączone z węglem; $\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11} \rightarrow 12\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$. Reakcja ta zachodzi w temperaturze poniżej 100°C , a więc nie w temperaturze prażenia.

33. Nie; np. strącony osad wodorotlenku żelaza składa się z form **$\text{Fe}(\text{OH})_3$** i **FeOOH** , których skład wzajemny jest zmienny. W wyniku prażenia, obie formy przekształcają się w **Fe_2O_3** :



Stechiometryczny skład ma preparat **$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$** otrzymany w wyniku prażenia osadu **MgNH_4PO_4** :



34. Są to zasadniczo te same stany substancji, ale osiągnięte w wyniku różnych, przeciwnych sobie procesów: odłączania i przyłączania wody. W obu przypadkach substancja stała zawiera pewną (zmienną) ilość wody, z tym, że substancja higroskopijna, pierwotnie 'sucha', absorbuje cząsteczki wody z otaczającego ośrodka gazowego. Substancja wilgotna (np. osad strącony w środowisku wodnym) zawiera natomiast wodę zatrzymaną po oddzieleniu ługu macierzystego i przemyciu osadu czystą wodą na sączku.

35. (a) Odczynnikami (chemicznymi) nazywa się substancje chemiczne (kwas, zasady, sole) o określonej czystości, otrzymane w wyniku określonych technologii ich wytwarzania. W niektórych przypadkach są to roztwory stężone, zawierające maksymalną ilość sub-

stancji towarzyszącej, zwykle wody; np. alkohol rektyfikowany (zawierający 4,7% H_2O) jest mieszaniną azeotropową, otrzymywaną w wyniku destylacji roztworów wodnych. Kwas solny (kwas chlorowodorowy), otrzymywany przez absorpcję chlorowodoru w wodzie, jest wytwarzany w postaci stężonych roztworów wodnych, zawierających do 38% HCl . Odczynniki te są dostępne w handlu jako takie. Na bazie odczynników sporządza się roztwory, zwane także odczynnikami (z odpowiednim nazwiskiem lub desygnatem); np. z 1% roztwór dimetylogliksymu (odczynnik) w alkoholu etylowym (odczynnik) nazywa się odczynnikiem Czugajewa; wodny roztwór AKT i HCl jest (b) odczynnikiem grupowym dla kationów II grupy. Ogólniej, przez rozcieńczenie odczynnika (chemicznego) otrzymujemy (c) roztwór; np. przez rozcieńczenie stężonego HCl (odczynnik) równą mu objętością wody otrzymujemy roztwór $\text{HCl}(1:1)$. (d) Wzorzec analityczny jest substancją, której skład, z zawartością wody włącznie, jest ściśle określony, sprawdzony określonymi metodami w różnych laboratoriach. Niektóre wzorce analityczne są hydratami, np. boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kwas szczawiowy $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Przez rozpuszczenie dokładnie odważonej masy wzorca analitycznego w rozpuszczalniku, rozcieńczenie do określonej objętości tym rozpuszczalnikiem i dokładne wymieszanie otrzymujemy (e) roztwór wzorcowy (roztwór podstawowy). (f) Roztwór buforowy jest to roztwór zapewniający określone (w wąskich przedziałach zmienności) pH (bufory pH) lub potencjał E roztworu (bufory redoks). W szczególności, buforami pH są dość stężone roztwory: mocnego kwasu (np. HCl), mocnej zasady (np. NaOH), soli (np. boraks, wodoroftalan potasowy, mieszaniny kwasu i sprzężonej z nim zasady (np. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$). Przykładami (g) mieszanin są: mieszanina Zimmermanna-Reinhardta (p. 6.2.4.2).

36. Fe_2O_3 i dimetylogliksymian niklu można umieścić w (2), (3); boraks – w (5).

37. Można do tego celu użyć małą (czystą!) pipetkę z podziałką (np. na 2 ml), wciągnąć doń ostrożnie roztwór z okolicy kreski ², spuścić zeń roztwór do osiągnięcia kreski, odczytać objętość wody pozostałej w pipetce i dołączyć pozostały w pipetce roztwór do roztworu w kolbie; objętość roztworu będzie sumą objętości nominalnej i objętości odczytanej na pipetce. Otrzymany roztwór należy dokładnie wymieszać.

38. Nie. Sporządzony roztwór wzorcowy należy dokładnie wymieszać w kolbie, po czym dwie porcje tego roztworu można użyć kolejno do przepłukania nim wnętrza butelki, z której uprzednio wytrząśnięto wodę pozostałą po jej umyciu.

39. (a) Nie; (b) Tak(!).

40. W większym stopniu rozpuszczają się te substancje, które w roztworze mają większe szanse zaistnienia jako formy jonowe; formy niejonowe rozpuszczają się najslabiej. Dlatego potencjalny stopień zanieczyszczenia roztworów można określić sekwencją $\text{HCl} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{NH}_3 < \text{NaOH}$.

41. HCl , NH_3 , CH_3COOH , Br_2 .

² Należy zwrócić uwagę, że w trakcie uzupełniania wodą do kreski roztwór w walcowej części ('kominie') kolby jest w górnej części utworzony z praktycznie czystej wody (nie wymieszanego jeszcze) roztworu.

42. Powstawanie NH_4Cl w reakcji $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ w fazie gazowej (białe pyły).
43. Należy uwzględnić fakty, że (1) temp. wrzenia H_2SO_4 , równa 296°C , jest znacznie większa od temp. wrzenia wody (100°C); (2) gęstość H_2SO_4 ($1,84\text{ g/ml}$) jest znacznie mniejsza niż dla wody, wskutek czego opada on na dno po wprowadzeniu do wody, co wiąże się z jego mieszaniami z wodą i rozcieńczaniem; towarzyszą temu zjawiska dyfuzji i konwekcji.
44. Ze względu na 'nadgryzanie szkła' przez NaOH , $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Parafina nie reaguje z NaOH .
45. (b), (c), (d) – zawierają wodę hydratacyjną, (a), (e) wodę konstytucyjną.
46. Zapis ten jest niewygodny, ze względu na dużą liczbę znaków (siedmiu). W większym skupisku tych symboli (np. przy wyszczególnianiu stężeń licznych składników danej mieszaniny) jest nawet irytujący. Należy dodać, że mimo obowiązujących zaleceń w tym względzie, wiele redakcji naukowych czasopism chemicznych w krajach Unii Europejskiej dopuszcza (nb. stosowany przedtem i w Polsce) symbol M dla oznaczenia stężenia molowego, np. $0,1\text{ M}$. Wyrażanie stężenia w postaci $\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$ może prowadzić do niejednoznaczności związanej z faktem, że zapis wyrażenia algebraicznego dopuszcza traktowanie np. a jako iloczynu $a\cdot b$. Ponadto wyrażenie stężenia w tych jednostkach daje małą wartość liczbową dla substancji znanych z naszego otoczenia, a wybór jednostki miary ma przecież na celu wyrażenie wartości liczbowej danej wielkości przez wartość liczbową reprezentowaną przez małą liczbę znaków; np. $0,1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0,0001\text{ mol}\cdot\text{ml}^{-1}$; dla wyrażenia liczbowej wartości stężenia w $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ wystarczą tu 3 znaki, a przy wyrażeniu w $\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$ – potrzeba 6 znaków (w zapisie dziesiętnym).
47. (a) Tak, (b) Nie, (c) Nie (masa jest niezależna od temperatury, objętość – tak).
48. Nie; pojęcie to obowiązuje dla substancji (pierwiastków, związków chemicznych) o znanym i ściśle określonym składzie. Nie stosuje się więc do związków o charakterze polimerów (o ile nie istnieje możliwość przeliczenia tej substancji na monomer), w szczególności białek czy DNA.
49. Należy zaznaczyć, że ml jest równoważny centymetrowi sześciennemu, $\text{ml} \equiv \text{cm}^3$, a litr – decymetrowi sześciennemu, $\text{l} \equiv \text{dm}^3$. W praktyce analizy chemicznej mamy zazwyczaj do czynienia z roztworami, co skłania do korzystania np. z pojęcia litra i mililitra, a nie dm^3 czy cm^3 , przynajmniej w potocznym nazewnictwie. Opory w zapisie wynikają z potrzeby zamieszczania potęgi (tj. 3) w indeksie górnym (3). Z drugiej strony, symbol litra (l) trudno odróżnić od jedynki (1), co powoduje, że (zwłaszcza) w literaturze anglosaskiej stosuje się zapisy: L (litr) i mL (mililitr). Pojęcie cm^3 i dm^3 można zastosować do materii w każdym stanie skupienia, podczas gdy objętości cieczy i gazów najczęściej wyraża się w mililitrach.
50. Synonimami są: gęstość i masa właściwa [kg/m^3]; ciężar właściwy jest stosunkiem ciężaru ciała, $m\cdot g$ (m – masa, g – przyspieszenie ziemskie) i jego objętości V , tj. $m\cdot g/V$; jednostką ciężaru właściwego jest $\text{N/m}^3 = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$.
51. Nie.

52. Po odszczepieniu jednego protonu, wytwarza się trwała struktura rezonansowa z mostkiem wodorowym $-O\cdots H\cdots O-$, wzdłuż której oscyluje ładunek ujemny. Wodór utrzymywany w takim układzie nie jest zdolny odszczepić się jako proton i dimetylogliksym pozostaje jako kwas jednoprotonowy.

53. Przy grawimetrycznym oznaczaniu Ba w postaci **BaSO₄** kwas solny pełni rolę składnika dostarczającego jony Cl^{-1} , których obecność (lub nieobecność) świadczy o jakości przemycia osadu (przy oznaczaniu Ba w roztworze **BaCl₂**, dodatek HCl nie jest zasadniczo konieczny). Przy oznaczaniu Ni w postaci dimetylogliksymianu niklu (**NiL₂**), HCl jest reagentem wprowadzającym (1) jony Cl^{-1} przydatne (j.w.) przy ocenie jakości przemycia osadu **NiL₂** oraz (2) jony H^{+1} w ilości zapewniającej zachowanie warunków, w których osad **NiL₂** nie strąca się w układzie zawierającym jony niklu i dimetylogliksym w nadmiarze (dotyczy to opcji strącania **NiL₂** przez dodanie NH_3 do tego roztworu). Ponieważ HCl pełni te dwie role równocześnie, nie zaleca się dodatku NaCl, który kwaśnego środowiska nie tworzy. Roztworu NaCl nie stosuje się również dlatego, że dostarcza on jony Na^{+1} , które często trudniej usunąć z osadu przy jego przemycaniu niż jony H^{+1} .

54. W przypadku (1) gdy tworzą się kompleksy MeL_{u+1}^{-1} , MeL_{u+2}^{-2} , ..., co wpływa na wzrost rozpuszczalności osadu oraz (2) gdy rozpuszczalność odczynnika strącającego w roztworze wodnym jest niewielka (w danych warunkach analizy).

55. (1) Rozpuszczalność osadu **X** w warunkach analizy powinna być stosunkowo mała, na poziomie 10^{-6} mol/l i niższym (warunek ten spełniają m.in. osady **BaSO₄** i dimetylogliksymianu niklu **NiL₂**); (2) Skład wysuszonego (np. **NiL₂**) lub wyprażonego (np. **BaSO₄**, **Fe₂O₃**) osadu **X** powinien być ściśle stechiometryczny; (3) Przemity osad powinien być możliwie czysty, tj. wolny od innych substancji nielotnych; substancje lotne ulegają odpędzeniu w trakcie prażenia; dlatego zaleca się niekiedy przemycanie osadu rozcieńczonym roztworem NH_3 , który ulega odpędzeniu w trakcie prażenia; (4) Struktura osadu powinna umożliwiać jego sączenie i przemycanie; korzystne w tym względzie są osady gruboziarniste.

56. Krople przesączu z nóżki lejka analitycznego zakwasza się roztworem kwasu azotowego (HNO_3) w celu przeprowadzenia NH_3 w jony NH_4^{+1} , które nie są czynnikiem kompleksującym dla jonów Ag^{+1} – w odróżnieniu od cząsteczek NH_3 , które tworząc kompleksy $AgNH_3^{+1}$ i $Ag(NH_3)_2^{+1}$ obniżają czułość reakcji strącania (zmętnienia pochodzącego od osadu **AgCl**).

57. Elektrogravimetria jest techniką elektroanalityczną, polegającą zwykle na wydzieleniu analitu w postaci metalu, np. wydzielanie jonów Cu^{+2} w postaci metalicznej miedzi na elektrodzie platynowej.

58. Po dodaniu x mmoli NaOH do x mmoli HCl otrzymujemy roztwór obojętny. Roztwór obojętny otrzymujemy także po dodaniu x mmoli NH_3 do x mmoli CH_3COOH (wskutek tego, że $pK_1 = 4,65$ dla CH_3COOH i $pK_1' = 9,35$ dla NH_4^{+1} ($4,65 + 9,35 = 14$)). Po dodaniu x mmoli NaOH do x mmoli CH_3COOH otrzymuje się roztwór alkaliczny (odpowiednik roztworu CH_3COONa). Po dodaniu 2x mmoli NaOH do x mmoli H_2S otrzymuje się roztwór silniej alkaliczny (odpowiednik roztworu Na_2S). Po dodaniu x mmoli NaOH do x mmoli

H₂SO₄ otrzymuje się roztwór kwaśny (odpowiednik roztworu NaHSO₄). Po dodaniu 2x mmoli NaOH do x moli otrzymuje się odpowiednik roztworu Na₂SO₄ o odczynie lekko alkalicznym (zbliżonym do obojętnego).

59. Tak.

60. (a) Nie, (b) Nie.

61. Reagentem jest substancja, wprowadzająca składnik reagujący z analitem w danym układzie titrand+titrant. Na przykład, reagentem dla HCl (analitu) może być NaOH (zachodzi reakcja $H^{+1} + OH^{-1} = H_2O$) lub AgNO₃ (zachodzi reakcja $Cl^{-1} + Ag^{+1} = AgCl$); H₂C₂O₄ może być reagentem w reakcjach z NaOH i z KMnO₄ (w środowisku kwaśnym): $H_2C_2O_4 + 2 NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$; $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.

62. W celu zapobieżenia zmianom definicji mola, wynikającym z każdorazowych korekt wartości N_A (wyznaczanej doświadczalnie!), wprowadzono pojęcie równoliczności.

63. Nie; odpowiednie zależności otrzymuje się na podstawie równań algebraicznych, reprezentowanych przez bilanse i wyrażenia na stałe równowagi [1].

64. Gdy zmiana barwy wskaźnika następuje w bezpośrednim sąsiedztwie skoku na krzywej miareczkowania, to np. pH_k = 5,1 i pH_r = 7,0 (przy miareczkowaniu kwasu solnego wodorotlenkiem sodowym) odpowiadają bliskim sobie wartościom φ (φ_k i φ_r). Gdy natomiast zmiana barwy wskaźnika nie następuje w obszarze skoku, to bliskie sobie wartości pH_k i pH_r mogą odpowiadać znacznie różniącym się wartościom φ_k i φ_r.

65. Stężenie molowe odnosi się do substancji rozpuszczonej, zatem najbardziej poprawne jest określenie (c).

66. Tak, ale jedynie pod warunkiem zanalizowania całej zawartości kolby miarowej.

67. W miareczkowaniach kwasowo-zasadowych, punkt równoważnikowy przypada na zakres skoku pH na krzywej miareczkowania. W obszarze skoku, jeden ze składników pary kwas-zasada wyraźnie dominuje nad pozostałymi. Na przykład, w zakresie skoku pH na krzywej miareczkowania kwasu octowego wodorotlenkiem sodu stężenie CH₃COO⁻¹ jest znacznie większe od CH₃COOH, [CH₃COO⁻¹] >> [CH₃COOH]; w obszarze pierwszego skoku na krzywej miareczkowania H₃PO₄ za pomocą NaOH mamy [H₂PO₄⁻¹] >> [H₃PO₄]+[HPO₄⁻²]+[PO₄⁻³], itd. Oznacza to, że inne składniki roztworu, potencjalnie zdolne do utworzenia ze składnikiem głównym sprzężonej pary kwas-zasada, występują w nieznacznym stężeniu, co określa się jako słabe zdolności buforujące tej pary (określone wartością pojemności buforowej).

W przypadku miareczkowania boraksu kwasem solnym, w zakresie pH 8 – 10, odpowiadającym zakresowi zmiany barwy fenoloftaleiny, główne formy kwasu borowego, H₃BO₃ i H₂BO₃⁻¹, występują w porównywalnych stężeniach, bowiem [H₃BO₃]/[H₂BO₃⁻¹] = 10^{9,22-pH}, czyli pojemność buforowa jest duża [1]. Duża pojemność buforowa oznacza stosunkowo małe zmiany pH spowodowane dodatkiem np. HCl. Te okoliczności dyskwalifikują fenoloftaleinę jako wskaźnik miareczkowania boraksu kwasem solnym.

68 (a) odbarwienie się roztworu (zanik barwy fioletowej); (b) zauważalne pojawienie się barwy pomarańczowej na tle barwy żółtej.

69. pH = 4,4 (moment zaniku barwy pomarańczowej na tle barwy czerwonej).

70. Nie, wystarczy cylinder miarowy.

71. Roztwór soli cynku, np. ZnCl_2 , charakteryzuje się niską pojemnością buforową, co oznacza, że przy dodawaniu NaOH do roztworu $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$, jony OH^- zużywają się najpierw w reakcji z jonami H^+ wnoszonymi przez HCl (jony Zn^{+2} mają właściwości b. słabego kwasu [1]). Po praktycznie całkowitym związaniu jonów H^+ , następna kropla dodanego roztworu NaOH powoduje zmętnienie pochodzące od wytrącającego się osadu **Zn(OH)_2** .

72. Boraks po rozpuszczeniu w wodzie tworzy roztwór odpowiadający równomolowej mieszaninie H_3BO_3 i NaH_2BO_3 (por. p. 5.3.2) jest to mieszanina buforująca, utworzona przez parę $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$. Dodanie boraksu, w odpowiednim nadmiarze, do kwaśnego roztworu jonów chlorkowych powoduje wiązanie H^+ przez część jonów H_2BO_3^- , $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{BO}_3$. Pozostała część jonów H_2BO_3^- tworzy wraz z H_3BO_3 bufor, w którym $[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{H}_2\text{BO}_3^-] > 1$, co powoduje, że pH roztworu wynosi ok. 9 ($\text{p}K_1 = 9,22$ dla reakcji $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$). Dla porównania, pH roztworu wynikające z obecności K_2CrO_4 w mieszaninie $\text{NaCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$ wynosi ok. 8,9.

73. Pominięto kompleksy Ag(OH)_i^{+1-i} i AgCl_j^{+1-j} .

74. Obecność amoniaku prowadzi do zawyżonych wyników oznaczeń. Jony Ag^{+1} tworzą z NH_3 kompleksy $\text{Ag(NH}_3)_i^{+1}$ ($i=1,2$), co wymaga większego stężenia jonów Ag^{+1} potrzebnego do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności osadu **Ag_2CrO_4** , a więc wprowadzenia większego nadmiaru AgNO_3 . Sytuacja ta ma miejsce przy małych stężeniach NH_3 . Przy dużych stężeniach NH_3 , równowagowe stężenie Ag^{+1} może okazać się tak małe, że nie zostaje przekroczony iloczyn rozpuszczalności dla osadu **Ag_2CrO_4** , a nawet dla osadu **AgCl** . Należy dodać, że pH środowiska reakcyjnego będzie tu wynosić ok. 9, co odpowiada roztworowi K_2CrO_4 lub/i buforowi borakowemu.

75. Nie. Jony Cl^- i SO_4^{2-} tworzą z Ag^{+1} osady: **AgCl** (trudno rozpuszczalny) i **Ag_2SO_4** (o umiarkowanej rozpuszczalności). Jony Ag^{+1} zużywałyby się w reakcjach ubocznych ze składnikami tworzącymi środowisko reakcji, mające zapobiec wytrącaniu się **Fe(OH)_3** . Ponadto jony SO_4^{2-} (wprowadzone przez H_2SO_4) stanowiłyby dość silny czynnik kompleksujący dla jonów Fe^{+3} [1], co obniżałoby czułość wizualnej detekcji punktu końcowego miareczkowania.

76. Do próbki należy dodać dokładnie odmierzoną objętość V_1 [ml] standardowego C_1 mol/l roztworu AgNO_3 w nadmiarze wystarczającym do całkowitego związania jonów SCN^- w osad **AgSCN** (dokładność cylindra miarowego jest w tym względzie niewystarczająca). Po dodaniu roztworów HNO_3 i soli żelaza(III), miareczkować nadmiar jonów Ag^{+1} za pomocą V_k ml zmianowanego C mol/l roztworu NH_4SCN aż do uzyskania różowej barwy roztworu pochodzącej od FeSCN^{+2} . Z zależności: $C_1 \cdot V_1 = 10^3 \cdot \text{m/M} + C \cdot V_k$ znajdu-

jemy $m = 10^{-3} \cdot (C_1 V_1 - C \cdot V_k) \cdot M$, gdzie $M = 58,082$ g/mol jest masą molową SCN^{-1} . HNO_3 należy dodać do układu przed solą żelaza(III).

77. Tak; wprowadzenie soli żelaza(III) w pierwszej kolejności powoduje wytrącenie osadu **$\text{Fe}(\text{OH})_3$** , który trzeba rozpuścić kwasem solnym, co nie przebiega łatwo³.

78. KMnO_4 reaguje z bibułą (celulozą).

79. Pojęcie hydratu ma znaczenie praktyczne dla substancji w stanie stałym.

80. Próbkę zawartości słoika z KI rozpuszczamy i zakwaszamy. Zabarwienie (żółte, pomarańczowe) pochodzące od jodu wytworzonego w reakcji $\text{IO}_3^{-1} + 8\text{I}^{-1} + 6\text{H}^{+1} = 3\text{I}_3^{-1} + 3\text{H}_2\text{O}$, wzmocnione w obecności skrobi (barwa granatowa) świadczy o obecności jodanu.

81. Otrzymujemy wówczas wyniki zawyżone o ilość jodu wytworzonego przez zanieczyszczony odczynnik (KI), którego zadaniem było dostarczenie tylko jonów I^{-1} .

82. Fioletowe.

83. Cement ulega częściowemu rozpuszczeniu w wodzie. CaO pozostaje w nadmiarze względem SiO_2 i ten nadmiar decyduje o alkalicznym odczynie powstałego roztworu.

84. W środowisku alkalicznym, metaliczny Al reaguje z wodą z utworzeniem kompleksów $\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}$ i wydzielaniem wodoru: $\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^{-1} + 2\text{H}_2$. Zajście tej reakcji jest możliwe dzięki niskiej ujemnej wartości $E_0 = -1,66$ V dla reakcji $\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^{-1} = \text{Al}$ ($E_0' = -2,35$ V dla reakcji $\text{Al}(\text{OH})_4^{-1} + 3\text{e}^{-1} = \text{Al} + 4\text{OH}^{-1}$). Przy dostatecznie wysokim pH, na powierzchni Al nie tworzy się osad **$\text{Al}(\text{OH})_3$** , który hamowałby dostęp wody do powierzchni Al i wydzielanie się gazowego H_2 , który spulchnia mieszaninę.

85. Ze sposobu złożenia sączka wynika, że obwód podstawy stożka (o promieniu r) jest równy połowie obwodu krążka, a tworząca stożka jest równa promieniowi R krążka. Oznaczając przez α kąt rozwarcia (tj. kąt między przeciwległymi tworzącymi) stożka, mamy: $2\pi r = \pi R$, skąd $r = R/2$, $\sin(\alpha/2) = r/R = 1/2$, $\alpha/2 = \pi/6$, $\alpha = \pi/3$, czyli $\alpha = 60^\circ$ kątowych. Tyle też powinien wynosić kąt wierzchołkowy w lejku zwykłym lub kąt między przeciwległymi żebrami w lejku analitycznym.

86. (a) $10(1 \pm (0,1\gamma + 0,01\delta))$; (b) $4(1 \pm (0,04\gamma + 0,01\delta))$

Dla $|\gamma| \ll 1$ i $|\delta| \ll 1$ można przyjąć, że $(1+\gamma)/(1+\delta) \cong (1+\gamma)(1-\delta) \cong 1+\gamma-\delta$.

87. $\Delta V = \pi d^2 h / 4$ wynosi: ok. 0,004 dla $d = 3$ mm i ok. 0,09 ml dla $d = 1,5$ cm.

88. Nie; oznaczenia metodami analizy klasycznej w laboratorium dopuszczają ustalanie poziomu cieczy w kolbie dopełnianej i uzupełnianej wodą destylowaną do kreski, z tolerancją określoną objętością 1 kropli, wynoszącą ok. 0.03 ml, czyli masą ok. 30 mg. Tolerancja 0,03 ml odniesiona do 100 ml określa błąd względny $0,03/100 = 0,03\%$, a więc małą w porównaniu z innymi błędami popełnianymi w trakcie analizy, np. w porównaniu z błędem kropli przy pomiarze objętości 10 ml w trakcie miareczkowania; błąd ten wynosi wówczas $0,03/10 = 0,3\%$.

³ Tu i gdzie indziej stosować ogólniejszą zasadę: lepiej zapobiegać, niż leczyć.

89. Nie; Polecenie to, pojawiające się w związku z mianowaniem roztworów lub przygotowaniem roztworów wzorcowych oznacza, że masa odważonej substancji wzorcowej powinna zawierać się w rozsądnych granicach, uwarunkowanych np. objętością roztworu która będzie zużyta na zmiareczkowanie tej substancji. Stężenie sporządzonego roztworu wzorcowego nie musi przecież być wyrażone 'okrągłą' liczbą, np. 0,01000 mol/l roztwór EDTA, co wymagałoby przygotowania odważki o masie 3,7225 g EDTA przed jego rozpuszczeniem i rozcieńczeniem w kolbie miarowej na 1 litr; nb. przygotowanie takiej odważki byłoby kłopotliwe. Stężenie EDTA może wynosić np. 0,01073 mol/l EDTA, co uzyska się dla naważki 3,9942 g EDTA, po jej rozcieńczeniu w kolbie miarowej o objętości wynoszącej dokładnie 1 litr. Wartość stężenia musi być pewna i określona z dokładnością do 4 cyfr znaczących.

90. Należy zwrócić uwagę m.in. na to, że prądy konwekcyjne pochodzące od ogrzanego przedmiotu unoszą się do góry (powietrze ogrzane 'jest lżejsze'), co w następstwie powoduje nierównomierne ogrzanie belki wagi i jej wydłużenie; dotyczy to zwłaszcza części belki nad ważonym przedmiotem. Niech w stanie wyjściowym $r_1 = r_2 = r$; stąd warunek równowagi momentów sił $r_1 F_1 = r_2 F_2$ sprowadza się do równości $F_1 = F_2 = mg$ (efekt związany z poprawką na ważenie w próżni pomijamy tu w rozważaniach). W przypadku nierównomiernego ogrzania belki wagi mamy $r_1 = r' + \Delta r$, $r_2 = r'$, co oznacza, że stan równowagi osiąga się wówczas przy warunku $(r' + \Delta r)F_1 = r'F_2 + \Delta F$, czyli po przyłożeniu dodatkowej siły $\Delta F = \Delta m \cdot g$, przez dodanie masy Δm na szalkę z odważnikami (szalka 2). W rezultacie, ważone ciało będzie ocenione jako 'cięższe' niż jest ono w rzeczywistości.

91. Gęstość d_w wody zależy od temperatury, $d_w = d(T)$. Gdy temperatura wody jest taka sama przy kalibracji kolby i pipety (w szczególności gdy kalibrację dokonuje się w tym samym czasie), to znajomość d_w nie jest konieczna, gdyż $V_f/V_0 = (m_f/d(T))/(m_0/d(T)) = m_f/m_0$, gdzie m_f i m_0 są masami wody zawartymi w kolbie (f) i pipecie. W innych przypadkach znajomość d_w jest konieczna.

92. Oznaczmy przez x mnożnik przeliczeniowy w równaniu $\text{mol/ml} = x \cdot \text{mmol/l}$. Stąd mamy kolejno:

$$x = \frac{\text{mol}}{\text{ml}} : \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1 \text{ mmol}} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mmol}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1 \text{ ml}} = 10^3 \cdot 10^3 = 10^6$$

$$\text{gdyż } 1 \text{ mol} = 10^3 \text{ mmol} = 10^3 \cdot (1 \text{ mmol}), \quad 1 \text{ l} = 10^3 \text{ ml} = 10^3 \cdot (1 \text{ ml})$$

$$x \text{ mol/ml} = x \cdot 10^6 \text{ mmol/l.}$$

93. Dla rozcieńczonego roztworu wodnego można przyjąć, że jego gęstość równa się gęstości wody, $d \approx 1 [\text{mol/l}]$ i stwierdzić, że 10^{-4} moli HCl, tj. $35,45 \cdot 10^{-4} \text{ g Cl}^{-1}$, jest zawarte w 1000 g roztworu. Z proporcji

$$\begin{array}{rcl} 36,46 \cdot 10^{-4} & - & 1000 \\ x & - & 10^6 \end{array}$$

znajdujemy $x = 3,545 \text{ ppm}$.

94. N_A sztuk X stanowi 1 mol X, N_X sztuk X odpowiada n_X moli X. Z proporcji

$$N_A - 1$$

$$N_X - n_X$$

(patrz 2.1) znajdujemy $n_X = N_X / N_A$. Kładąc $C_X = n_X / V$, dostajemy $C_X = N_X / (N_A V)$.

95. 10 g NaCl znajduje się w 100 g roztworu, m g NaCl przypada na 250 g roztworu. Z proporcji

$$10 - 100$$

$$m - 250$$

znajdujemy ($X = \text{NaCl}$) $m = 10 \cdot 250 / 100 = 25$ g NaCl.

96. *Sposób 1.* (a) Objętość roztworu wynosi $V = 0,25$ l, $C_X = 0,1$ mol/l, $n_X = C_X \cdot V = 0,1 \cdot 0,25 = 0,025$ moli.

Sposób 2. (a) 1litr roztworu zawiera 0,1 mola NaCl, 0,25 l zawiera n_X moli NaCl. Z proporcji

$$1 - 0,1$$

$$0,25 - n_X$$

znajdujemy $n_X = 0,1 \cdot 0,25 = 0,025$ moli. (b) Masa NaCl wynosi $m_X = 0,025 \cdot 58,443 = 1,461$ g.

97. p gramów X, czyli p/M_X moli X (M_X – masa molowa X, g/mol) przypada na 100 g, czyli na 100/d ml roztworu. Z proporcji

$$p/M_X - 100/d$$

$$x - V_0$$

określamy liczbę moli X, $x = 10^{-2} V_0 p d / M_X$, znajdującą się w objętości V_0 ml roztworu. Po dodaniu V ml H_2O , objętość roztworu wyniesie $10^{-3}(V_0 + V)$ litrów. Ze wzoru na stężenie molowe

$$C = \frac{10^{-2} V_0 p d / M_X}{10^{-3}(V_0 + V)}$$

znajdujemy

$$V = \left(\frac{10 p d}{C M_X} - 1 \right) V_0$$

98. Wartość p znajdujemy z rozwiązania proporcji

$$\frac{10^{-3} C V M_X + 10^{-2} m p_0}{p} - \frac{V d + V_1 d_w}{100}$$

$$p - 100$$

99. $2 \text{ g NaCl} = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ fm}$; stężenie formalne wynosi $3,42 \cdot 10^{-2}/0,25 = 0,1368 \text{ F}$.

100. $C = C_1 \cdot V_1/V = 0,1 \cdot 50/250 = 0,02 \text{ mol/l}$.

101. $C = C_1 \cdot V_1/V = 0,1 \cdot 50/250 = 0,02 \text{ mol/l}$.

102. Z proporcji:

$$\begin{array}{rclcl} 10 & - & 100 & & 20 & - & 100 \\ m_{X1} & - & 200 & & m_{X2} & - & 300 \end{array}$$

znajdujemy:

$$m_{X1} = 10 \cdot 200/100 \text{ i } m_{X2} = 20 \cdot 300/100$$

$m_{X1} + m_{X2} = 10 \cdot 200/100 + 20 \cdot 300/100 \text{ g}$ czystego X jest zawarte w $200+300 = 500 \text{ g}$ roztworu.

Z proporcji

$$\begin{array}{rcl} (10 \cdot 200 + 20 \cdot 300)/100 & - & 200 + 300 \\ p & - & 100 \end{array}$$

znajdujemy

$$p = (10 \cdot 200 + 20 \cdot 300)/(200 + 300) = 16 \%$$

103. Z obliczeń wynika, że $p_1 \cdot m_1/100 + p_2 \cdot m_2/100$ gramów czystego X jest zawarte w $m_1 + m_2$ gramach mieszaniny. Z proporcji

$$\begin{array}{rcl} (p_1 \cdot m_1 + p_2 \cdot m_2)/100 & - & m_1 + m_2 \\ p & - & 100 \end{array}$$

otrzymujemy $p = (p_1 m_1 + p_2 m_2)/(m_1 + m_2)$.

104. (a) Wzór ten określa stosunek mas roztworów: $p_1\%$ X i $p_2\%$ X, które po zmieszaniu dają $p\%$ roztwór X (przy $p_1 < p < p_2$); (b). Tak.

105. Zależności te dotyczą mieszania jednakowych objętości roztworów wyjściowych i wyrażają warunki (a) addytywności, (b) kontrakcji i (c) ekspansji tych objętości.

106. Oznacza zmieszanie roztworu o stężeniu $p_1\%$ X z rozcieńczalnikiem nie zawierającym X (np. czystym rozpuszczalnikiem), $p_2 = 0$.

107. Kładąc $m_1 = d_1 V_1$, $m_2 = d_2 V_2$, otrzymujemy $p = (p_1 \cdot d_1 \cdot V_1 + p_2 \cdot d_2 \cdot V_2)/(d_1 \cdot V_1 + d_2 \cdot V_2)$.

108. Z proporcji:

$$\begin{array}{rclcl} 0,01 & - & 1000 & \text{ oraz } & 0,05 & - & 1000 \\ n_{X1} & - & 150 & & n_{X2} & - & 250 \end{array}$$

znajdujemy: $n_{X1} = 0,01 \cdot 150/1000$ i $n_{X2} = 0,05 \cdot 250/1000$, czyli

$n_{X1} + n_{X2} = 0,01 \cdot 150/1000 + 0,05 \cdot 250/1000$ moli jest zawarte w $150 + 250 = 400$ ml roztworu.
Z proporcji

$$\frac{(0,01 \cdot 150 + 0,05 \cdot 250)/1000}{C} = \frac{150 + 250}{1000}$$

znajdujemy $C = (0,01 \cdot 150 + 0,05 \cdot 250)/(150 + 250) = 0,035$ mol/l.

109. $C_1 \cdot V_1/1000 + C_2 \cdot V_2/1000$ moli X jest zawarte w $V_1 + V_2$ ml mieszaniny. Z proporcji.

$$\frac{(C_1 V_1 + C_2 V_2)/1000}{C} = \frac{V_1 + V_2}{1000}$$

mamy $C = (C_1 V_1 + C_2 V_2)/(V_1 + V_2)$.

110. (a) Wzór ten określa stosunek objętości roztworów: $C_1\%$ X i $C_2\%$ X, które po zmieszaniu dają $C\%$ roztwór X (przy $C_1 < C < C_2$), (b) Tak, (c) Określa zmieszanie roztworu o stężeniu $C_1\%$ X z rozcieńczalnikiem nie zawierającym X (np. czystym rozpuszczalnikiem), $C_2 = 0$.

111. $C = C_1 V_1/(V_1 + V_2)$.

112. $c_0 = C_0 V_0/(V_0 + V)$ a stąd $V = (C_0/c_0 - 1)V_0$.

113. $m_1/m_2 = (20-25)/(10-20) = (25-20)/(20-10) = 1:2$.

114. $V_1/V_2 = (0,05-0,02)/(0,10-0,05) = 3:5$.

118. Stężenie x [ppm] rtęci określa wzór

$$\frac{m(\text{Hg})}{m(\text{N}_2) + m(\text{O}_2) + m(\text{Ar}) + m(\text{CO}_2) + \dots + m(\text{Hg})} = x \cdot 10^{-6}$$

gdzie $m(A)$ jest masą składnika A. Przy $p = 1$ atm i $T = 273,15$ K, objętość molowa gazu doskonałego wynosi $V = 22,414$ l/mol; stąd i na podstawie wzoru Clapeyrona

$$R = (1 \text{ atm}) \cdot (22,414 \text{ dm}^3) / (273,15 \text{ K}) = 8,206 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1}$$

Rozważając powietrze jako gaz doskonały pod ciśnieniem $p = 1$ atm i przy temperaturze $273,15 + 20 = 293,15$ K oraz stosując prawo Daltona dotyczące ciśnień parcyjnych (cząstkowych), otrzymujemy liczbę moli $n(X)$ i masę (X) [g] składnika X w jednostce objętości $V = 1$ l:

$$n(\text{N}_2) = (0,7800 \cdot 1) / (8,206 \cdot 10^{-2} \cdot 293,15) = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{N}_2) = 28 \cdot n(\text{N}_2) = 0,908 \text{ g}$$

$$n(\text{O}_2) = (0,2095 \cdot 1) / (8,206 \cdot 10^{-2} \cdot 293,15) = 8,71 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(O_2) = 32 \cdot n(O_2) = 0,279 \text{ g}$$

$$n(Ar) = (0,0093 \cdot 1) / (8,206 \cdot 10^{-2} \cdot 293,15) = 3,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(Ar) = 40 \cdot n(Ar) = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$n(CO_2) = (0,0003 \cdot 1) / (8,206 \cdot 10^{-2} \cdot 293,15) = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m(CO_2) = 44 \cdot n(CO_2) = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

.....

$$p(Hg) = 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 1 / 760 \text{ atm} = 1,605 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

$$n(Hg) = (1,605 \cdot 10^{-6} \cdot 1) / (8,206 \cdot 10^{-2} \cdot 293,15) = 6,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$m(Hg) = 200,6 \cdot n(Hg) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$m(Hg) / (m(N_2) + m(O_2) + m(Ar) + m(CO_2) + \dots + m(Hg)) = 1,11 \cdot 10^{-5} = 11,1 \text{ ppm}$$

119. Z równania Clapeyrona $pV = nRT$ wynikają zależności: $760 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot 273$ i $pV = n \cdot R \cdot (273 + t)$, skąd objętość C_2H_2 w warunkach normalnych ($t = 0^\circ C$, $p = 760 \text{ mm Hg}$) wynosi

$$V_0 = V \cdot (p/760) / (1 + t/273)$$

Traktując C_2H_2 jak gaz doskonały, układamy proporcję

$$22\,414 \text{ ml} \quad - \quad 1 \text{ mol}$$

$$V_0 \text{ ml} \quad - \quad x \text{ mol}$$

z której $x = V_0/22414$ moli. Z (1) wynika, że x moli C_2H_2 wytwarza się z $2x = 2 \cdot V_0/22414$ moli wody, czyli $(2 \cdot V_0/22414) \cdot 18,016 = 1,608 \cdot 10^{-3} \cdot V_0 \text{ g H}_2\text{O}$. Stąd procentowa zawartość H_2O w próbce wynosi $0,1608 \cdot V_0/m [\%]$.

120. Oznaczmy masy molowe $[g/mol]$: M_1 dla kokainy, M_2 dla sacharozy, M_3 dla CO_2 . Niech x_1 – masa kokainy, x_2 – masa sacharozy w próbce badanej; stąd $x_1 + x_2 = m$. Z proporcji:

$$M_1 \quad - \quad 17M_3 \quad \text{ i } \quad M_2 \quad - \quad 12M_3$$

$$x_1 \quad - \quad y_{31} \quad \quad \quad x_2 \quad - \quad y_{32}$$

mamy $y_{31} + y_{32} = m_1$, tj. $17(M_3/M_1)x_1 + 12(M_3/M_1)x_2$. Rozwiązanie tego układu równań daje $x_1 = (m_1/M_3 - 12m/M_2) / (17/M_1 - 12/M_2)$, $x_2 = m - x_1$.

121. Niech x_1 – masa Al, x_2 – masa Mg w stopie, objętość molowa $H_2 = 22,414 \text{ l/mol}$, masy molowe $[g/mol]$: 27 dla Al, 24,3 dla Mg. Oznaczając objętości H_2 otrzymane z Al i Mg, w warunkach normalnych, przez V_1 i V_2 , mamy $V = V_1 + V_2$. Z proporcji:



otrzymujemy równanie $(1,5/27) \cdot x_1 + (1/24,3) \cdot x_2 = V/22,414$, które, łącznie z zależnością $x_1 + x_2 = m$, pozwala obliczyć x_1 i x_2 .

122. Niech y_1 , y_2 i y_3 są masami wyjściowych materiałów: X_1 , X_2 i A_1 , użytych do sporządzenia stopu. Mamy stąd: $y_1 + y_2 + y_3 = m$, $q_1 = (p_{11}y_1 + y_3)/m$, $q_2 = (p_{12}y_1 + p_{22}y_2)/m$, $q_3 = p_{23}y_3/m$, a stąd:

$$y_3 = mq_3/p_{23}, y_1 = m(q_1 - q_3/p_{23})/p_{11}, y_2 = m - y_1 - y_3.$$

123. (a) Masa uwodnionego preparatu $m_u = m_2 - m_1$, masa preparatu bezwodnego $m_b = m_3 - m_1$, masa wody $m_u - m_b = m_2 - m_3$, stąd $x = M_1(m_2 - m_3)/\{M_2(m_3 - m_1)\}$; (b) $m_3 = (5M_2m_1 + M_1m_2)/(5M_2 + M_1)$; (c) Możliwość pochłaniania H_2O i CO_2 z powietrza; (d) Temperatura płomienia palnika jest zbyt wysoka.

124. Z 1 mola $\text{CuCO}_3 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2$, o masie $M_1 + xM_2$ [g], tworzy się $1+x$ moli CuO , czyli $(1+x)M_3$ [g] CuO ; M_1 , M_2 , M_3 – masy molowe CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i CuO . Z proporcji

$$\begin{array}{ccc} M_1 + xM_2 & - & (1+x)M_3 \\ m_0 & - & m \end{array}$$

wynika $x = (M_3m_0 - M_1m)/(M_2m - M_3m_0)$

125. Z 1 mola $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{MgCO}_3$, o masie $M_1 + xM_2$ g, powstaje $1+x$ moli CO_2 , gdzie M_1 , M_2 [g/mol] – masy molowe CaCO_3 i MgCO_3 . Objętość 1 mola CO_2 , w temperaturze T i pod ciśnieniem p , wynosi $V_1 = (22,414/273,15) \cdot T/p = 8,206 \cdot 10^{-2} \cdot T/p$ [l]; zależność ta wynika z podzielenia równań $pV_1 = RT$ i $1 \cdot 22,414 = R \cdot 273,15$. Z proporcji

$$\begin{array}{ccc} 1 & - & V_1 \\ 1+x & - & V \end{array}$$

obliczamy wartość $x = V/V_1 - 1$, którą podstawiamy do wzoru $p = 100 \cdot x \cdot M_2/(M_1 + x \cdot M_2)$.

126. Wzór siarczku można zapisać w postaci $\text{Fe}^{+2}_p\text{Fe}^{+3}_q\text{S}$; z warunku elektroodbojętności tego osadu otrzymujemy $2p + 3q - 2 = 0$; ponadto $p + q = x$; stąd $q/p = 2(1-x)/(3x-2)$.

127. Niech x jest częścią (m/m) CoO utlenioną do Co_2O_3 ; otrzymujemy stąd zależność $(1-x)m + xma = (1+p/100)m$, gdzie $a = M(\text{Co}_2\text{O}_3)/(2M(\text{CoO}))$, $M(X)$ – masa molowa X [g/mol]; stąd $axm/(m(1+p/100)) = 1037p/(100+p)$ [%] wyraża względną zawartość Co_2O_3 w preparacie otrzymanym po utlenieniu.

128. $(2+x) \cdot M(\text{Na})/(M(\text{Na}_2\text{CO}_3) + x \cdot M(\text{NaHCO}_3) + 2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})) = p/100$, skąd

$$x = [200 \cdot M(\text{Na}) - p \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) - 2 \cdot p \cdot M(\text{H}_2\text{O})]/[p \cdot M(\text{NaHCO}_3) - 100 \cdot M(\text{Na})],$$

gdzie $M(X)$ – masa molowa X , g/mol.

129. m gramów Fe_3O_4 zawiera $3M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot m$ gramów żelaza, gdzie $M(\text{Fe})$ i $M(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ są masami molowymi Fe i Fe_3O_4 , g/mol. Z proporcji

$$\begin{array}{rcl} 2M(\text{Fe}) & - & M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \\ 3M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot m & - & x \end{array}$$

znajdujemy $x = 1,5M(\text{Fe}_2\text{O}_3)/M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot m$.

130. Niech stężenia Ba i Pb w analizowanym roztworze wynoszą odpowiednio C_1 i C_2 [mol/l]. Z C_1V_0 mmoli Ba tworzy się C_1V_0 mmoli **BaCrO₄** a z C_2V_0 mmoli Pb tworzy się C_2V_0 mmoli **PbCrO₄**. Podobnie, z C_1V_0 mmoli Ba tworzy się C_1V_0 mmoli **BaSO₄** a C_2V_0 mmoli Pb tworzy się C_2V_0 mmoli **PbSO₄**. Oznaczając przez $M(X)$ masy molowe [g/mol] X, po przekształceniu otrzymujemy układ równań liniowych:

$$\begin{array}{l} C_1 \cdot M(\text{BaCrO}_4) + C_2 \cdot M(\text{PbCrO}_4) = 1000 \cdot m_1/V_0 \\ C_1 \cdot M(\text{BaSO}_4) + C_2 \cdot M(\text{PbSO}_4) = 1000 \cdot m_2/V_0' \end{array}$$

skąd obliczamy C_1 i C_2 .

131. Z danych wynika, że otrzymany preparat składa się z **CaCO₃** i nie rozłożonego **CaC₂O₄**. Oznaczając liczby moli CaCO_3 i CaC_2O_4 w tej mieszaninie przez $n_1 = m_1/M(\text{CaCO}_3)$ i $n_2 = m_2/M(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ mamy:

$$\begin{array}{l} n_1 + n_2 = m/M(\text{CaC}_2\text{O}_4) \\ n_1M(\text{CaCO}_3) + n_2M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = m' \end{array}$$

skąd obliczamy n_1 i n_2 , a następnie ułamek molowy $x_n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = n_2/(n_1+n_2)$ i ułamek masowy $x_m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = m_2/m' = 1/[(n_1/n_2)M(\text{CaCO}_3)/M(\text{CaC}_2\text{O}_4) + 1]$.

132. Z danych wynika, że w wyniku prażenia **CaC₂O₄** nastąpiło jego całkowita przemiana w **CaCO₃** a ponadto część **CaCO₃** uległa przemianie w **CaO**. Oznaczając liczby moli **CaCO₃** i **CaO** w tej mieszaninie przez $n_1 = m_1/M(\text{CaCO}_3)$ i $n_2 = m_2/M(\text{CaO})$ mamy:

$$\begin{array}{l} n_1 + n_2 = m/M(\text{CaC}_2\text{O}_4) \\ n_1M(\text{CaCO}_3) + n_2M(\text{CaO}) = m' \end{array}$$

skąd obliczamy n_1 i n_2 , a następnie ułamek molowy $x_n(\text{CaCO}_3) = n_1/(n_1+n_2)$ i ułamek masowy $x_m(\text{CaCO}_3) = m_1/m' = 1/[(n_2/n_1)M(\text{CaO})/M(\text{CaCO}_3) + 1]$.

133. Niech skład litoponu wyraża wzór $\text{ZnS} \cdot x\text{BaSO}_4$. $M_1 = 97,43$ g/mol dla ZnS, $M_2 = 233,40$ g/mol dla BaSO_4 . $M_3 = 32,066$ g/mol dla S. Z równości $p = 100M_3(1+x)/(M_2+xM_2)$ mamy $x = (100M_3 - pM_1)/(pM_2 - 100M_3)$. Procentowa zawartość ZnS w litoponie wynosi $p_1 = 100M_1/(M_1+xM_2) = (M_1/M_3) (pM_2 - 100M_3)/(M_2 - M_1)$. Litopon zawiera zwykle ok. 30% ZnS i ok. 70% BaSO_4 .

134. Masa 1 mola X wynosi M_X , masa C_X^m moli X wynosi $C_X^m M_X$. Łączna masa X i rozpuszczalnika wynosi $1000 + C_X^m M_X$ [g], a objętość roztworu [ml] jest równa $(1000 + C_X^m M_X)/d$. Z proporcji

$$\begin{aligned} C_X^m &- (1000 + C_X^m M_X)/d \\ C_X &- 1000 \end{aligned}$$

znajdujemy zależność:

$$\begin{aligned} C_X &= 1000 C_X^m d / (1000 + C_X^m M_X) \\ C_X^m &= (1000/M_X)t/(1-t) \end{aligned}$$

gdzie $t = C_X \cdot M_X / (1000 \cdot d)$. Wartość C_X określa tzw. stężenie molalne (molalność) roztworu.

135. p gramów X, a więc p/M_X moli X przypada na 100 g roztworu, czyli 100/d ml roztworu. Z proporcji

$$\begin{aligned} p/M_X &- 100/d \\ C_X &- 1000 \end{aligned}$$

mamy $C_X = 10pd/M_X$.

146. (a) Niech M_1 i M_2 oznaczają, odpowiednio, masy stężonego HNO_3 i H_2SO_4 . Z równań:

$$M = M_1 + M_2 + M_d, \quad n_m = (M_1 n_c + M_d n_d)/M, \quad s_m = M_2 s_c / M$$

obliczamy $M_d = n_c M (1 - n_m/n_c - s_m/s_c) / (n_c - n_d)$.

(b) Masa mieszaniny ponitracyjnej wynosi $M_p = M(n_c s_c - n_c s_m - n_m s_c) / (n_c s_c - n_c s_p - n_p s_c)$; ponadto:

$$M_1 = M(n_m s_c + n_p s_m - n_m s_p - n_p s_c) / (n_c s_c - n_c s_p - n_p s_c)$$

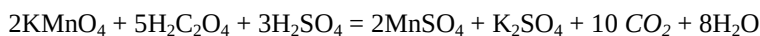
$$M_2 = M(n_c s_m + n_m s_p - n_c s_p - n_p s_m) / (n_c s_c - n_c s_p - n_p s_c)$$

147. $n = 162p / (1400 - 45p)$.

148. (a) $d = 144,30 / (144,30 - 35) = 1,3202$; z odpowiedniej proporcji znajdujemy zależność $C_X 100 / 1,3202 = 1000 \cdot 50,7 / 63,013$, a stąd $C_X = 10,62$ ml.

149. (a) $d_s = (m_1 - m_0)/V$, $d_X = (m_2 - m_0)/V$; (b) objętość piknomietru $V = (m_1 - m_0)/d_s$, objętość zajęta przez X wynosi $V_X = (m_3 - m_0)/d_X$, objętość cieczy wzorcowej $V - V_X = (m_4 - m_3)/d_s$; (c) ciało stałe jest nierozpuszczalne w cieczy.

150. O minimalnej rozpuszczalności osadu decyduje przede wszystkim stężenie rozpuszczalnej formy o wzorze identycznym ze wzorem osadu. Dla kompleksu $BaSO_4$ mamy $[BaSO_4] = K_1[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] = 10^{2,36} \cdot 10^{-9,97} = 10^{-7,61}$, a dla kompleksu $Zn(OH)_2$ mamy $[Zn(OH)_2] = K_2[Zn^{+2}][OH^{-1}]^2 = 10^{11,3} \cdot 10^{-15} = 10^{-3,7}$. Stężenie rozważanych form stanowi dolne ograniczenie rozpuszczalności, które jest małe dla **BaSO₄** a dla **Zn(OH)₂** zbyt duże



$$\begin{array}{ccc} 2 & - & 5 \\ \text{CV}_k & - & \text{C}_0\text{V}_0 \end{array}$$

znajdujemy $\text{C}_0 = 2,5\text{CV}_k/\text{V}_0 = 0,0631 \text{ mol/l}$.

162. W $m \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ znajduje się $m \cdot 5 \cdot \text{M}_w/\text{M} \text{ g H}_2\text{O}$, gdzie $\text{M} = 248,18 \text{ g/mol}$, $\text{M}_w = 18,015 \text{ g/mol}$. Niech m_w – masa dodanej wody. Z proporcji

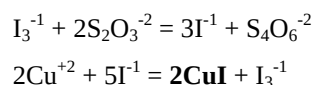
$$\begin{array}{ccc} s & - & 100 \\ m \cdot (\text{M} - 5 \cdot \text{M}_w)/\text{M} & - & m \cdot 5 \cdot \text{M}_w/\text{M} + m_w \end{array}$$

znajdujemy $\text{V} = m_w/d = m \cdot \{100/s - 5 \cdot (100/s + 1) \cdot \text{M}_w/\text{M}\}/d$.

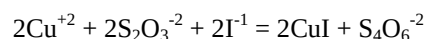
164. Nie, ponieważ proces utlenienia KI nie przebiega równomiernie w całej objętości tego odczynnika.

165. $m_1 = (1 + 5 \cdot \text{M}_w/\text{M}_s) \cdot p \cdot m/100 \text{ [g] CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $m_2 = m - m_1 \text{ [g] H}_2\text{O}$, gdzie: $\text{M}_s \text{ [g/mol]}$ - masa molowa CuSO_4 , $\text{M}_w = 18,015 \text{ g}$ dla H_2O .

167. Z dodania równań:



otrzymujemy równanie stechiometryczne

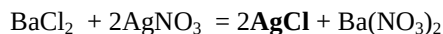


z którego wynika proporcja

$$\begin{array}{ccc} 2 & - & 2 \\ \text{C}_1\text{V}_1 & - & \text{C}_2\text{V}_2 \end{array}$$

(b) $\text{C}_1\text{V}_1 = 10^3 m/\text{M} = (m/\text{V}_1)\text{V}_1 10^3/\text{M} = z\text{V}_1 10^3/\text{V}_1 = \text{C}_2\text{V}_2$, gdzie $\text{M} = 63,54 \text{ g/mol}$ jest masą molową Cu; (c) Nie.

169. Z reakcji, w której 1mol BaCl_2 odpowiada 2 molom **AgCl**,



$$\begin{array}{ccc} 1 & - & 2 \\ \text{C}_0\text{V}_0/1000 & - & m/\text{M}_x \end{array}$$

otrzymujemy równość $2\text{C}_0\text{V}_0/1000 = m/\text{M}_x$ ($\text{M}_x = 143,32$ - masa molowa **AgCl**), skąd

$$m = 2\text{C}_0\text{V}_0\text{M}_x/1000 = 2 \cdot 0,1 \cdot 25 \cdot 143,32/1000 = 0,7166 \text{ gAgCl}.$$

170. Łączna liczba mmoli Cl^{-1} w próbce 1 wynosi $n_1 = 3C_1V_0 + 2C_2V_0 + C_3V_0$. Ponieważ z 1 mmola Cl^{-1} powstaje 1 mmol **AgCl**, to z proporcji

$$\begin{array}{ccc} 1 & - & 1 \\ n_1 & - & 1000m_1/M_X \end{array}$$

(gdzie $M_X = 143,32$ g jest masą molową **AgCl**) wynika równanie:

$$3C_1 + 2C_2 + C_3 = 1000m_1/(M_XV_0)$$

Liczba mmoli Ba^{+2} w próbce 2 wynosi $n_2 = C_2 \cdot 2V_0 = 2C_2V_0$. Ponieważ z 1 mmola Ba^{+2} powstaje 1 mmol **BaSO₄**, z proporcji wynika stężenie BaCl_2

$$C_2 = 500m_2/(M_X'V_0)$$

gdzie $M_X' = 233,4$ g jest masą molową **BaSO₄**.

Liczba mmoli Fe^{+3} w próbce 3 wynosi $n_3 = C_2 \cdot 3V_0 = 3C_1V_0$. Ponieważ 1 mmol **Fe₂O₃** powstaje z 2 mmoli Fe^{+3} , z proporcji

$$\begin{array}{ccc} 2 & - & 1 \\ n & - & 1000m_3 / M_X'' \end{array}$$

(gdzie $M_X'' = 159,7$ g jest masą molową **Fe₂O₃**) obliczamy stężenie FeCl_3

$$C_1 = 2000m_3 / (3 M_X''V_0)$$

Stężenie HCl $C_3 = 1000 (m_1/M_X - m_2/M_X' - 2m_3/M_X'')/V_0$.

171. Nie. Wpływ amoniaku zostaje wyeliminowany przez zakwaszenie roztworu za pomocą HNO_3 ; z zależności $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^{+1}] = 10^{\text{pH} - 9,35}$ wynika, że stężenie cząsteczek NH_3 jest w środowisku o pH bliskich zeru b. małe. Ich wpływ kompleksujący względem Ag^{+1} jest nieznaczny, co wynika z zależności:

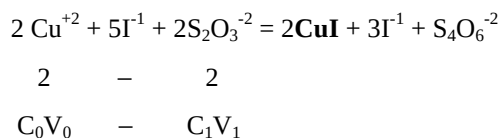
$$[\text{AgNH}_3^{+1}]/[\text{Ag}^{+1}] = 10^{3,4}[\text{NH}_3] = 10^{\text{pH} - 5,95}[\text{NH}_4^{+1}]$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+1}]/[\text{Ag}^{+1}] = 10^{7,4}[\text{NH}_3]^2 = 10^{2\text{pH} - 11,3}[\text{NH}_4^{+1}]^2.$$

175. (a) W V_0 ml C_0 mol/l roztworu CuCl_2 znajduje się $2C_0V_0$ mmoli Cl^{-1} . Wartość C_0 wynika z proporcji

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl}^{-1} + \text{Ag}^{+1} & = & \text{AgCl} \\ 1 & - & 1 \\ 2 \cdot 10^{-3} \cdot C_0V_0 & - & m/M(\text{AgCl}) \end{array}$$

(b) Z dodania stronami równań $2\text{Cu}^{+2} + 5\text{I}^{-1} = 2\text{CuI} + \text{I}_3^{-1}$, $\text{I}_3^{-1} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 3\text{I}^{-1} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ otrzymujemy równanie, będące podstawą ułożenia proporcji



(c) Świadczyłaby to o zakwaszeniu roztworu CuCl_2 za pomocą kwasu solnego lub obecności innych chlorków (np. NaCl). Ostatnią nierówność otrzymujemy z pomnożenia wyjściowej nierówności stronami przez V_0 .

176. (a) $(3 \div 7) \cdot 201/1 = 0,6 \div 1,4 \text{ g}$; (b) 10^{-5} mol/l .

177. $0,02 \cdot 25 = 0,5 \text{ mmoli EDTA}$ wiąże $0,5 \text{ mmoli EDTA}$. Wynika stąd, że wyjściowy roztwór zawiera $0,5 \cdot 250/50 = 2,5 \text{ mmoli Ca}$, otrzymanego z $2,5 \text{ mmoli CaCO}_3$, czyli z $2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 100,09 = 0,2502 \text{ g CaCO}_3$.

179. Należy wykonać 2 miareczkowania: (1) próbki $\text{V}_0 \text{ ml}$, miareczkowanej względem erio T w środowisku amoniakalnym; objętość $\text{V}_1 \text{ ml C mol/l EDTA}$ zostaje zużyta na zmiareczkowanie Zn i Mg ; (2) próbki $\text{V}_0 \text{ ml}$, z dodatkiem nadmiaru KCN , miareczkowanej względem erio T w środowisku amoniakalnym; objętość $\text{V}_2 \text{ ml C mol/l EDTA}$ zostaje zużyta na zmiareczkowanie Mg ; obliczamy stąd masy Mg i Zn :

$m_{\text{Mg}} = 10^{-3} \text{C V}_2 \text{M}(\text{Mg})$ i $m_{\text{Zn}} = 10^{-3} \text{C}(\text{V}_1 - \text{V}_2) \text{M}(\text{Mg})$ oraz ich stężenia

$\text{C}_{\text{Mg}} = \text{C V}_2 \text{M}(\text{Mg})/\text{V}_0$ i $\text{C}_{\text{Zn}} = \text{C}(\text{V}_1 - \text{V}_2) \text{M}(\text{Mg})/\text{V}_0$.

180. (b) $n(\text{H}) = \text{C}_1 \text{V}_1'$ mmoli HCl , $n = \text{C}_1 \text{V}_2'$ mmoli jonów H^{+1} otrzymano z $n(\text{H})$ mmoli HCl , $n(\text{Na})$ mmoli NaCl , $n(\text{Zn})$ mmoli ZnCl_2 i $n(\text{Mg})$ mmoli MgCl_2 ; $n = n(\text{H}) + n(\text{Na}) + 2n(\text{Zn}) + 2n(\text{Mg})$, gdyż na joniecie np. 1 jon Zn^{+2} zastępuje 2 jony H^{+1} , które zostają wymyte z kolumny (wynika to z zasady zachowania ładunku); $n(\text{H}) = \text{C}_1 \text{V}_1'$, $n(\text{Zn}) + n(\text{Mg}) = \text{C}_2 \text{V}_3'$, $n(\text{Mg}) = \text{C}_2 \text{V}_4'$; stąd $n(\text{Zn}) = \text{C}_2(\text{V}_3' - \text{V}_4')$, $n(\text{Na}) = n - n(\text{H}) - 2n(\text{Zn}) - 2n(\text{Mg})$; (c) ilość mmoli Cl^{-1} : $n(\text{Cl}) = n(\text{H}) + n(\text{Na}) + 2n(\text{Zn}) + 2n(\text{Mg}) = n$, stężenie Cl^{-1} wynosi $n/\text{V}_2 \text{ mol/l}$.

181. Zauważmy, że 10 mg CaCO_3 – to $10/100 = 0,1 \text{ mmoli CaCO}_3$ ($\text{M} = 100 \text{ g/mol}$ dla CaCO_3).

182. 10 mg CaO – to $10/56 = 0,178 \text{ mmoli CaO}$ ($\text{M} = 56 \text{ g/mol}$ dla CaO).

185. (a) Z proporcji:

$$\begin{array}{ccc} 10^3 \cdot 0,0648/100 & - & 4,5435 \\ x & - & 1 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} 0,0648 \cdot 10^3 & - & 4,5435 \\ y & - & 1 \end{array}$$

znajdujemy $x = (64,8/100)/4,5435 = 0,143 \text{ mmoli CaCO}_3$ w 1 litrze, co odpowiada stężeniu $0,143 \text{ mmol/l}$; (b) $y = 14,3 \text{ mg CaCO}_3$ w 1 l, czyli stężenie wynosi $14,3 \text{ mg/l CaCO}_3$.

Przeliczanie twardości w różnych jednostkach zamieszcza poniższa tabela.

Jednostka twardości	mmol/l	°n	°Clark	°f	ppm
mmol/l	1	5,61	7,02	10	100
°n	0,178	1	1,25	1,78	17,8
°Clark	0,143	0,80	1	1,43	14,3
°f	0,1	0,56	0,70	1	10
ppm	0,01	0,056	0,070	0,1	1

188. $M(\text{SO}_3)/M(\text{BaSO}_4) = 0,343$, gdzie $M(X)$ jest masą molową [g/mol] X.

189. Ze stechiometrii 1 : 1 reakcji między Ca i C mol/l roztworem EDTA wynika proporcja

$$\frac{m_1(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} \cdot 10^3 = C \cdot V_1$$

skąd

$$m_1(\text{CaO}) = 10^{-3} \cdot C \cdot V_1 \cdot M(\text{CaO})$$

gdzie $M(\text{CaO})$ jest masą molową [g/mol] CaO. Ponieważ $T = 10^{-3} \cdot C \cdot 1 \cdot M(\text{CaO})$, z podzielenia stronami obu wyrażeń mamy masę $m_1(\text{CaO}) = V_1 \cdot T$ odpowiadającą objętości $V_0 = 25$ ml roztworu pobranego pipetą z kolby o objętości $V_f = 500$ ml. Z proporcji

$$\frac{m_1(\text{CaO})}{m(\text{CaO})} = \frac{V_0}{V_f}$$

znajdujemy masę $m(\text{CaO})$ [g] tlenku wapnia przypadającą na m_0 g próbki cementu pobranej do analizy; $m(\text{CaO}) = m_1(\text{CaO}) \cdot V_f / V_0 = V_1 \cdot T \cdot 20$, zatem $\% \text{CaO} = (m(\text{CaO}) / m_0) \cdot 100\% = 100 \cdot 20 \cdot (V_1 \cdot T / m_0)$ [%].

190. Odp. Ze stechiometrii 1 : 1 reakcji między: (1) Ca i (2) Mg a C mol/l roztworem EDTA wynika proporcja

$$\frac{1}{(n_{11} + n_{21}) \cdot 10^3} = \frac{1}{C \cdot V_2}$$

Stąd $n_{11} + n_{21} = C \cdot V_2 \cdot 10^{-3}$, gdzie $n_{11} = m_{11}(\text{CaO}) / M(\text{CaO})$, $n_{21} = m_{21}(\text{MgO}) / M(\text{MgO})$ są liczbami moli odpowiadającymi masom $m_{11}(\text{CaO})$ i $m_{21}(\text{MgO})$ tlenku wapnia i tlenku magnezu przypadającymi na $V_0 = 25$ ml analizowanej próbki pobranej z kolby o objętości $V_f = 500$ ml, $M(X)$ jest masą molową [g/mol] X. Mamy stąd:

$$m_{11}(\text{CaO}) = 10^{-3} \cdot C \cdot V_{11} \cdot M(\text{CaO}), \quad T_1 = 10^{-3} \cdot C \cdot 1 \cdot M(\text{CaO}), \quad m_{11}(\text{CaO}) = V_{11} \cdot T_1$$

$$m_{21}(\text{MgO}) = 10^{-3} \cdot C \cdot V_{21} \cdot M(\text{MgO}), \quad T_2 = 10^{-3} \cdot C \cdot 1 \cdot M(\text{MgO}), \quad m_{21}(\text{MgO}) = V_{21} \cdot T_2$$

$$T_1 = T_2 \cdot M(\text{CaO})/M(\text{MgO})$$

$$n_{11} = V_{11} \cdot T_1/M(\text{CaO}) = V_{11} \cdot T_2/M(\text{MgO}) ; n_{21} = V_{21} \cdot T_2/M(\text{MgO})$$

Korzystając z danych zadania 189, mamy $V_{11} = V_1$, skąd otrzymujemy:

$$n_{21} = C \cdot V_2 \cdot 10^{-3} - n_{11}, \quad m_{21}(\text{MgO})/M(\text{MgO}) = C \cdot V_2 \cdot 10^{-3} - V_1 T_2/M(\text{MgO})$$

$$m_{21}(\text{MgO}) = 10^{-3} \cdot C \cdot M(\text{MgO}) \cdot V_2 - V_1 \cdot T_2 = (V_2 - V_1) \cdot T_2$$

$$m_2(\text{MgO}) = m_{21}(\text{MgO}) \cdot V_f/V_0 = 20 \cdot (V_2 - V_1) \cdot T_2 ; \quad \% \text{MgO} = 100 \cdot 20 \cdot (V_2 - V_1) \cdot T_2/m_0.$$

193b, 194d, 195a, 196b, 197c, 198d, 199c, 200d, 201d, 202a, 203b, 204d, 205d, 206d, 207a, 208d, 209b, 210b, 211a, 212c, 213c, 214d, 215c, 216d, 217b, 218d, 219d, 220d, 221a, 222a, 223c, 224c, 225d, 226a, 227d (HCl i HF), 228b, 229c, 230b, 231b, 232d, 233d, 234c, 235d, 236d, 237c, 238a, 239a, 240a, 241c, 242b, 243d, 244c (skorzystaj z zależności $m_1 = 50 \cdot M(\text{CuSO}_4)/M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, $m_1/(m_1 + x) = 10/100$), 245b, 246d, 247a (skorzystaj z przybliżonej zależności $CV/(V_0+V) - 2C_0V_0/(V_0+V) = c^*$); 248b, 249a, 250b, 251d, 252d, 253b, 254b, 255a, 256b, 257c, 258d, 259b, 260c, 261b, 262d, 263c, 264a.

265: A2 = składników, A5 = ultraczystą, A6 = węglem, A7 aktywny, A8 = osmozy, A9 = membranę, A10 = jonowymiennych, A11 = Jony, A12 = elektrycznym, A13 = zbiornika.

266: A1 = przekroju, A2 = ciecz, A4 = powierzchni, A5 = S_2v_2dt , A6 : $S_1v_1dt = S_jv_jdt$, A7 = ciśnienie, A8 = strumienia, A9 = ssącym, A10 = pompki.

267: A1 = Me^{+u} , A2 = **Me(OH)_u**, A4 = jonów, A5 = rozpuszczalności, A6 = hydroksokompleksów, A7 = większa.

268: A1 = anionu, A2 = rozpuszczalności, A3 = kwasu, A4 = pH, A5 = **MeL_u**, A6 = Me^{+u} , A7 = kompleksy.

269: A1= analit, A2 = mnożnik, A3 = osad, A4 = żelaza(III), A5 = **Fe₂O₃**, A6 = NH₃, A7 = H₂O, A8: **2MgNH₄PO₄ = Mg₂P₂O₇ + 2NH₃ + H₂O**.

270: A1 = osadu, A2 = krystaliczną, A3 = roztworu, A4 = zanieczyszczenia, A5 = adsorpcji, A6 = powierzchnia.

271: A1 = analit, A2 = osad, A3 = czystość, A4 = krystaliczna.

272: A1 = osadu, A2 = sączki, A3 = zlewki, A4 = dekantacji, A5 = roztwór, A6 = cieczą, A7 = Cl^{-1} , A8 = HCl.

273: A1= osadem, A2 = suszarce, A3 = tygła, A4 = sączkiem, A5 = palnika, A6 = waży, A7 = masy.

274: A1 = wadze, A2 = szalkach, A3 = zerowe, A4 = przedmiotu, A5 = temperaturze, A6 = piecu, A7 = ochłodzenia, A8 = szalki; A9 miligramowe, A10 = belce.

275: A1 = Fe^{+3} , A2 = **Fe(OH)₃**, A3 = HCl, A4 = Cl^{-1} , A5 = NH₃, A6 = H^{+1} , A7: $\text{H}^{+1} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^{+1}$, A8 = NH_4^{+1} , A9 = starzenia (rekrytalizacji), A10 = bibułowy, A11 = przemysła,

A12 = wody, A13 = tygiel, A14 = płomieniu palnika, A15 = piecu elektrycznym (muflowym); A16 = ochłodzenia, A17 = $\pm 0,1$ mg, A18 = Fe_2O_3 , A19 = dwukrotnie, A20 = stałości masy, A21 = masę, A22 = $m_2 - m_1$, A23 = $A_{21} \cdot 2 \cdot M(\text{Fe}) / F(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, A24 $M(\text{Fe})$, A25 = $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, A26 = molową.

276: A2 = BaSO_4 , A3 = HCl, A6 = łaźni, A7 = rekrytalizacji (starzenia), A8 = wodą, A9 = masy, A10 = tygiel, A11 = eksykatora, A14 = sączek, A15 = osadem, A16 = wysuszyć, A17 = palnikiem, A18 = dwukrotnie, A19 = $m_2 - m_1$;
A20: $m_{\text{Ba}} = (m_2 - m_1)M(\text{Ba}) / M(\text{BaSO}_4)$; A21 = $M(\text{Ba})$, A22 = $M(\text{BaSO}_4)$.

277: A1 = Cynk, A2 = EDTA, A3 = amoniakalnego, A4 = 10, A5 = erio T, A6 = niebieskie, A7 – czerwone, A8 = bezbarwne, A9 = amoniakiem, A10 = hydroksokompleksy, A11 = HI^{-2} , A12 = fioletowe, A13 = miareczkowania, A14 = 1:1, A15: $10^{-3} \cdot C \cdot V \cdot M(\text{Zn})$.

278. A1 = Zimmermanna-Reinhardta, A2 = SnCl_2 , A3 = Fe^{+3} , A4 = Fe^{+2} , A5 = HgCl_2 ; A6 = Hg_2Cl_2 , A7 = MnSO_4 , A8 = H_3PO_4 , A9 = H_2SO_4 , A10 = Cl^{-1} , A11 = KMnO_4 , A12 : $m_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot C \cdot V_k \cdot M(\text{Fe})$, A13 = C, A14 = V_k , A15 = $M(\text{Fe})$, A16 = **Hg**.