

# ANALIZA WAGOWA

Analiza wagowa jest metodą analityczną, która może być stosowana wtedy, kiedy oznaczany składnik można przeprowadzić w trudno rozpuszczalny osad np.  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{AgCl}$  itp. Osad ten w toku analizy odsącza się, później przemywa, suszy a na końcu waży. Z masy osadu oblicza się zawartość oznaczanego składnika.

Inny rodzaj analizy wagowej polega na usunięciu z analizowanej próbki oznaczanego składnika a następnie obliczeniu jego zawartości z ubytku masy. Najczęściej składnik ten usuwa się przez ekstrakcję za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika lub, jeśli jest to składnik lotny, przez podgrzanie do odpowiedniej temperatury. Ta druga metoda jest wykorzystywana najczęściej przy oznaczaniu wody krystalizacyjnej w solach, np.  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ .

Jeszcze innym rodzajem analizy wagowej jest metoda elektrolitycznego wydzielania substancji na elektrodzie. Przykładem może być określenie zawartości metalu w próbce zawierającej jego sól. W czasie elektrolizy metal wydzielany jest na katodzie, a po zakończonej elektrolizie, po zważeniu przyrostu jej masy, można określić jego zawartość w analizowanym roztworze. Metoda ta ma jednak pewne ograniczenia i nie może być zastosowana w przypadku gdyby na katodzie były równocześnie wydzielane inne metale soli zawartych w analizowanej próbce.

Bardzo użytecznym pojęciem w analizie wagowej jest pojęcie mnożnika analitycznego (faktora oznaczanego literą F). Jest on definiowany jako iloraz masy atomowej lub masy molowej oznaczanego pierwiastka lub grupy atomów do masy molowej wytrąconego osadu. Mnożąc faktor F przez masę osadu oblicza się w prosty sposób masę oznaczanego składnika.

Warunkiem przeprowadzenia analizy jest spełnienie przez osad ściśle określonych warunków. Osad powinien:

1. Być możliwie najtrudniej rozpuszczalny (iloczyn rozpuszczalności osadu

powinien być odpowiednio mały).

2. Ilość oznaczanego składnika pozostająca w roztworze po wytrąceniu nie może przekraczać ułamka mg.
3. Musi być trwały i mieć ściśle określony skład chemiczny.
4. Powinien mieć możliwie dużą masę molową.
5. Otrzymany osad musi mieć postać umożliwiającą łatwe, szybkie odsączenie i przemycie.

### Postępowanie w analizie wagowej składa się z następujących etapów:

1. Wytrącenie oznaczanego składnika w postaci trudno rozpuszczalnego osadu.

Przy wytrącaniu osadu należy przestrzegać następujące zasady:

- a. osad należy strącać z dostatecznie rozcieńczonego roztworu.
- b. odczynnik strącający dodaje się powoli kroplami.
- c. roztwór w czasie strącania należy mieszać.
- d. odczynnik wprowadza się w odpowiednim nadmiarze.

2. Starzenie osadu - polega na pozostawieniu osadu w roztworze macierzystym na pewien czas po strąceniu (kilka - kilkanaście godzin) W tym czasie następuje proces rekrytalizacji i wzrost kryształów.

3. Odsączenie osadu.

4. Przemycie osadu.

5. Wysuszenie osadu, ewentualnie jego wyprażenie.

6. Zważenie osadu.

## OZNACZANIE WODY KRYSZALIZACYJNEJ $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

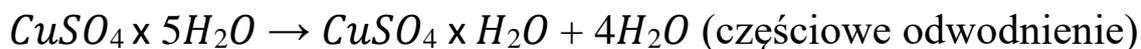
Przykładem analizy wagowej polegającej na usunięciu z analizowanej próbki oznaczanego składnika jest oznaczanie wody krystalizacyjnej. W substancjach stałych woda może występować w postaci:

1. wody higroskopijnej - zaadsorbowana jest na powierzchni substancji; wodę tę łatwo można usunąć termicznie przez ogrzewanie w temperaturze ok.  $105^\circ\text{C}$ ,
2. wody krystalizacyjnej - tworzy dość trwałe połączenia z daną substancją, wchodzi w skład jej sieci krystalicznej w ściśle określonym stosunku stechiometrycznym; powstają wówczas tzw. hydraty (wodziany), np.  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,
3. wody konstytucyjnej - jest integralną częścią związku chemicznego i wydzielona jest tylko w czasie jego termicznego rozkładu.

W cząsteczce pięciowodnego siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  występują dwa rodzaje wody krystalizacyjnej:

- a. 4 cząsteczki wody związane z jodem miedzi - tzw. kationowa woda krystalizacyjna,
- b. 1 cząsteczka wody połączona z anionem siarczanowym – tzw. anionowa woda krystalizacyjna.

W temperaturze ok.  $110^\circ\text{C}$  zachodzi proces częściowego odwodnienia (sól przekształca się do postaci monohydratu), który można przyspieszyć podwyższając temperaturę do  $160^\circ\text{C}$ .



W odpowiednio wyższej temperaturze ( $240 - 250^\circ\text{C}$ ) następuje całkowite odwodnienie cząsteczki.



# Wykonanie oznaczenia

Oznaczanie wody krystalizacyjnej polega na pomiarze ubytku masy  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  powstałego podczas suszenia.

## I. Przygotowanie do analizy

1. suche naczynko wagowe wstawić na 60 minut do suszarki laboratoryjnej ogrzanej do temp.  $160^\circ\text{C}$ ,
2. wysuszone naczynko wagowe umieścić w eksykatorze na około 60 minut w celu ostudzenia, a następnie zważyć je,
3. ponownie suszyć naczynko wagowe przez 30 minut, ostudzić i zważyć,
4. czynności te należy powtarzać do uzyskania stałej masy naczynka - różnica masy naczynka wagowego podczas dwóch kolejnych ważeń nie powinna przekraczać 0,2 mg.

Niech  $m_0$  oznacza masę naczynka wysuszonego do stałej masy.

5. w naczynku wagowym wysuszonym do stałej masy odważyć z dokładnością do 0,1 mg ok. 1g  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ .

Niech  $m_1$  oznacza łączną masę wysuszonego naczynka i  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  przed suszeniem.

Masa odważki  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  przed suszeniem jest więc równa  $m = m_1 - m_0$ .

## II. Oznaczenie zawartości kationowej wody krystalizacyjnej $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

1. naczynko wagowe z odważką około 1 g  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  wstawić do suszarki (temp.  $160^\circ\text{C}$ ) na 60 minut, a następnie przenieść do eksykatora na czas 60 min, po ostudzeniu zważyć,
2. powtórnie umieścić naczynko w suszarce na 30 minut, przenieść do eksykatora na 60 minut,
3. zważyć i porównać z masą po pierwszym suszeniu, jeżeli różnica przekracza 0,2 mg powtórnie suszyć przez 30 minut,
3. powtarzać powyższe czynności aż do uzyskania stałej masy – różnica między ostatnimi dwoma ważeniami powinna być mniejsza od 0,2 mg.

Niech  $m_2$  oznacza łączną masę naczynka i  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  po wysuszeniu do stałej masy.

4. obliczyć wg poniższego wzoru procentową zawartość kationowej wody krystalizacyjnej (częściowe odwodnienie):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100\%$$

Procentowa zawartość wody kationowej

Teoretyczna zawartość kationowej wody krystalizacyjnej wynosi:

Cztery cząsteczki H<sub>2</sub>O

Masa molowa H<sub>2</sub>O

$$X_t = \frac{4 \cdot 18,02}{249,72} \cdot 100\% = 28,86\%$$

Masa molowa CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O

Teoretyczna procentowa zawartość wody kationowej

### Obliczenie błędu oznaczenia zawartości kationowej wody krystalizacyjnej

Błąd bezwzględny to różnica pomiędzy wartością otrzymaną X a teoretyczną X<sub>t</sub>.

Tutaj

$$\Delta X = | X - X_t |$$

Błąd względny – błąd bezwzględny podzielony przez wartość teoretyczną i pomnożony przez 100%

$$\text{Błąd względny} = \frac{\Delta X}{X_t} \cdot 100\%$$

### III. Oznaczenie zawartości anionowej wody krystalizacyjnej $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

1. naczynko wagowe z odważką po pierwszym suszeniu do stałej masy wstawić do suszarki (temp.  $240^\circ\text{C}$ ) na 1 godzinę, następnie po ostudzeniu w eksykatorze (60 min) zważyć,
2. czynności: suszenie, studzenie i ważenie powtarzać analogicznie jak wcześniej aż do uzyskania stałej masy,

Niech  $m_3$  – oznacza masę naczynka z substancją wysuszoną do stałej masy w temp.  $240^\circ\text{C}$ .

4. analogicznie jak wcześniej, obliczyć wg. poniższego wzoru procentową zawartość anionowej wody krystalizacyjnej (całkowite odwodnienie):

$$Y = \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100\%$$

Procentowa zawartość wody anionowej

Teoretyczna zawartość anionowej wody krystalizacyjnej wynosi:

Jedna cząsteczka $\text{H}_2\text{O}$	Masa molowa $\text{H}_2\text{O}$
↓	↓
$Y_t = \frac{1 \cdot 18,02}{249,72} \cdot 100\% = 7,22\%$	
↑	Masa molowa $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

Teoretyczna procentowa zawartość wody anionowej

Analogicznie obliczamy błędy.

$$\text{Błąd bezwzględny: } \Delta Y = | Y - Y_t |$$

$$\text{Błąd względny} = \frac{\Delta Y}{Y_t} \cdot 100\%$$

Otrzymane wyniki przenieść do tabeli.

Dla wody kationowej

Oznaczona procentowa zawartość wody kationowej X	
Teoretyczna procentowa zawartość wody kationowej $X_t$	28,86%
Błąd bezwzględny $\Delta X =   X - X_t  $	
Błąd względny $= (\Delta X / X_t) \cdot 100\%$	

Dla wody anionowej

Oznaczona procentowa zawartość wody anionowej Y	
Teoretyczna procentowa zawartość wody anionowej $Y_t$	7,22%
Błąd bezwzględny $\Delta Y =   Y - Y_t  $	
Błąd względny $= (\Delta Y / Y_t) \cdot 100\%$	

Zadanie.

Na podstawie zebranych wyników oblicz ilości cząsteczek wody kationowej i anionowej w cząsteczce  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

# NAUKA STRĄCANIA, SĄCZENIA I PRZEMYWANIA OSADU NA PRZYKŁADZIE OZNACZANIA $Mg^{2+}$ w postaci $MgNH_4PO_4$

## UWAGI OGÓLNE

- a. Strącanie najczęściej prowadzi się w zlewkach o pojemności 200 – 400 ml.
- b. W analizie wagowej stosuje się tzw. sączki bezpopiołowe, których masa po spaleniu jest praktycznie pomijana (jest mniejsza od 0,1 mg).

W zależności od rodzaju osadu stosuje się następujące rodzaje sączków:

1. sączki miękkie (oznaczane czerwoną etykietą) – dla osadów grubo- i średniokrystalicznych oraz żeli, np. wodorotlenków żelaza i glinu.
  2. sączki średnie (oznaczane żółtą etykietą) – dla osadów średnio- i drobnokrystalicznych np. węglanów baru i wapnia oraz siarczków.
  3. sączki twarde (oznaczane niebieską etykietą) – mają najmniejsze pory, stosowane do sączenia np.  $BaSO_4$ .
- c. Wielkość sączka dobiera się do wielkości lejka i ilości osadu. Brzeg sączka powinien znajdować się około 0,5 – 1 cm poniżej krawędzi lejka.
- d. Sączek składa się wzdłuż średnicy na połowę, a następnie jeszcze raz w taki sposób, aby zagięte brzegi złożonego na cztery sączka nie pokrywały się, lecz tworzyły kąt  $3-4^{\circ}$ .
- Po rozłożeniu takiego sączka otrzymuje się stożek, którego kąt rozwarcia jest nieco większy od  $60^{\circ}$ . Otrzymany stożek wkłada się do suchego lejka, przytrzymuje palcem i zwilża wodą destylowaną.
  - Pęcherzyki powietrza powstałe między sączkiem, a górną powierzchnią lejka usuwa się przez delikatne dociskanie palcem.
  - Po założeniu sączka należy nóżkę lejka napełnić wodą destylowaną. W tym celu nalewa się do lejka wodę, która po spłynięciu powinna pozostać w jego nóżce.
  - Gdyby to nie nastąpiło, należy: napełnić lejek wodą destylowaną powyżej brzegu sączka i unieść trochę sączek w górę, aby woda wypełniła nóżkę lejka.
- Następnie sączek należy opuścić i przytrzymując jego krawędź palcami czekać na spłynięcie wody.

Przesuwanie sączka w górę i w dół czasami trzeba powtórzyć. Całkowite wypełnienie wodą nóżki lejka oraz brak pęcherzyków powietrza między sączkiem, a lejkiem wskazuje na właściwe założenie sączka w lejku

e. Przy wlewaniu roztworu na sączek używa się szklanej bagietki z zaokrąglonymi, gładkimi końcami. Bagietkę trzyma się pionowo. Jej dolny koniec powinien dotykać delikatnie sączka.

f. Zlewkę z płynem przykładą się dziobkiem do bagietki i ostrożnie zlewa płyn na sączek, nie wyżej niż do  $\frac{2}{3}$  jego wysokości. Bagietkę zawsze wkłada się z powrotem do zlewki i czeka, aż płyn przejdzie przez sączek.

g. Po przelaniu prawie całej cieczy osad w zlewce przemywa się przez dekantację – do osadu dodaje się kilka  $\text{cm}^3$  cieczy przemywającej, miesza bagietką, pozwala osadowi opaść na dno a następnie zlewa z nad osadu płyn po bagietce na sączek, uważając aby nie zmacić osadu.

h. Po dekantacji osad miesza się z cieczą przemywającą i zawieszinę przenosi po bagietce na sączek. Osad na ściankach naczynia spłukuje się cieczą z tryskawki a jego resztki zbiera szklaną bagietką i małym kawałkiem bibuły, który później kładziemy na sączek. Osadem wolno wypełnić tylko od  $\frac{1}{2}$  do  $\frac{2}{3}$  wysokości sączka.

i. Zlewkę i osad opłukuje się cieczą przemywającą i przelewa po bagietce na sączek.

j. Osad na sączku przemywa się cieczą z tryskawki, tak aby osad zapełnił wierzchołek stożka sączka. Po napełnieniu sączka cieczą, przerywa się przemywanie aż do jej spłynięcia.

k. Osad przemywa się do momentu negatywnej reakcji na obecność jonów, które powinny być odmyte – do próbki lub na szkiełko zegarkowe zbiera się kilka kropli przesączu i przeprowadza czułą reakcję jakościową na obecność jonu.

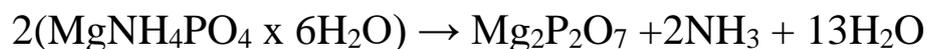
W kwaśnym roztworze soli magnezowej, zawierającej niezbyt dużą ilość  $\text{NH}_4^+$ , po dodaniu w nadmiarze fosforanu disodowego lub diamonowego, a następnie amoniaku w nadmiarze, powstaje hydrat fosforanu magnezowoamonowego.



Konieczność dodania amoniaku wynika z faktu, że osad tego fosforanu rozpuszcza się w kwasach a amoniak wiąże wydzielające się w reakcji jony  $\text{H}^+$ . Z kolei obecność jonów  $\text{NH}_4^+$  zapobiega wytrącaniu się osadu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , który mógłby powstać po dodaniu amoniaku. Zalecane pH przy wytrącaniu osadu jest równe około 9,5.

Osad fosforanu magnezowoamonowego jest jednym z lepiej rozpuszczalnych osadów a analizie wagowej. W temperaturze  $25^\circ\text{C}$  jego rozpuszczalność jest równa 8,6 mg/L. W celu zmniejszenia rozpuszczalności osadu, przy wytrącaniu dodaje się w odpowiednim nadmiarze jony  $\text{PO}_4^{3-}$  oraz  $\text{NH}_4^+$ . Zbyt duży nadmiar jonów fosforanowych nie jest jednak zalecany, powoduje on zwiększenie zanieczyszczenia osadu fosforanem amonu. Fosforan magnezowoamonowy wykazuje skłonność do tworzenia roztworów przesyconych z których może wytrącać się w postaci koloidowej lub drobnokrystalicznej. Dlatego jego wytrącanie powinno się przeprowadzać z roztworów chłodnych. Jeżeli podczas wytrącania pojawiłby się koloid, należy go rozpuścić w możliwie najmniejszej ilości kwasu solnego a następnie powtórzyć procedurę wytrącania.

Docelowe oznaczenie magnezu polega na prażeniu wytrąconego osadu fosforanu magnezowoamonowego w temperaturze około  $1100^\circ\text{C}$  i przeprowadzenie go w pirofosforan magnezowoamonowy wg reakcji:



## Wykonanie ćwiczenia

Poniższy przepis dotyczy próbki w której zawartość  $Mg^{2+}$  nie przekracza 30 mg.

1. Do zlewki na 250 mL przenieść 20 mL zadania pobranego z kolbki na zadanie (wydane przez asystenta zadanie w kolbce musi być uprzednio rozcieńczone wodą destylowaną do 100 mL a następnie dokładnie wymieszane).
2. Do zlewki dodać 3 mL stężonego kwasu solnego i 10 mL 4% roztworu  $(NH_4)_2HPO_4$ , kilka kropel fenolftaleiny, całość rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 mL.

### Obliczenia:

Zakładając że w próbce maksymalna zawartość  $Mg^{2+}$  ( $M_m = 24,3 \text{ g/mol}$ ) nie przekracza 30 mg, w próbce mamy maksymalnie następującą ilość moli  $Mg^{2+}$ :

$$n_{Mg^{2+}} = \frac{0,03 \text{ g}}{24,3 \text{ g/mol}} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ moli } Mg^{2+}$$

Do ilościowego wytrącenia fosforanu magnezowo amonowego potrzeba stechiometrycznie takich samych ilości molowych  $PO_4^{3-}$  i  $NH_4^+$ . Ponieważ masa molowa  $(NH_4)_2HPO_4$  jest równa  $M_m = 132 \text{ g/mol}$  oznacza to, że masa  $(NH_4)_2HPO_4$  potrzebna do wytrącenia  $Mg^{2+}$  jest równa

$$m = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 132 \text{ g/mol} = 0,163 \text{ g } (NH_4)_2HPO_4$$

Używając do wytrącenia 10 mL 4% roztworu  $(NH_4)_2HPO_4$  wprowadzamy do roztworu masę  $(NH_4)_2HPO_4$  równą:

$$m = 4\% \cdot 10 \text{ g} = 0,4 \text{ g } (NH_4)_2HPO_4$$

W powyższym rachunku przyjęto masę 10 g jako masę 10 mL wprowadzonego roztworu, co jest założeniem słusznym ze względu na to, że jest to rozcieńczony roztwór wodny o gęstości praktycznie równej  $1 \text{ g/cm}^3$ .

Jak widać z powyższych rachunków masa  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  wprowadzonego do wytrącenia  $\text{Mg}^{2+}$  jest przeszło dwukrotnie większa od potrzebnej masy  $m = 0,163 \text{ g}$   $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Analogicznie spełniony jest warunek dla jonów  $\text{NH}_4^+$ , w cząsteczce  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  mamy dwa razy więcej jonów  $\text{NH}_4^+$  niż  $\text{PO}_4^{3-}$ .

3. Bardzo powoli, intensywnie mieszając, wkraplać 10% amoniak. Wkraplanie amoniaku jest konieczne, aby pH roztworu zwiększyć do ok. 9,5 przy którym wytrąca się  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Gdy pojawi się pierwsze zmętnienie odczekać około 2 minut, a następnie powoli, ciągle mieszając bagietką, wkraplać dalej amoniak, aż do pojawienia się słabego, różowego zabarwienia.
4. Mieszać roztwór jeszcze kilka minut a następnie, na bagietkę wyjętą z roztworu, dodać kilka kropel 2 molowego kwasu solnego, aż do rozpuszczenia się wytrąconego na niej osadu (osad  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ma właściwość rozpuszczania się w środowisku kwaśnym).
5. Do odbarwionego roztworu, przy ciągłym mieszaniu, ponownie dodawać amoniak, aż do pojawienia się trwałego lekko różowego zabarwienia.
6. Zlewkę pozostawić na około 1 godzinę a następnie dodać 10-15 mL stężonego amoniaku i pozostawić na kilka godzin.
7. Zdekantować roztwór znad osadu na sączek średniej twardości.
8. Sprawdzić całkowite wytrącenie dodając do kilku kropel przesączu 1 mL 4% roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .
9. Do zlewki z osadem dodać 20 mL mieszaniny zawierającej 2,5% amoniaku i 2% azotanu amonu i ponownie zdekantować. Przemywanie osadu roztworem zawierającym jony  $\text{NH}_4^+$  zmniejsza straty osadu ze względu na obecność w roztworze przemywającym jonów występujących w osadzie.

Fosforan magnezowo amonowy ma iloczyn rozpuszczalności  $I_r = 2,5 \cdot 10^{-13}$ . Jego rozpuszczalność w wodzie można obliczyć wg poniższego rachunku:

$$\begin{aligned} I_r &= [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = x^3 \rightarrow x = \sqrt[3]{I_r} = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = \\ &= 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Ponieważ masa molowa  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  jest równa  $M_m = 137,4 \text{ g/mol}$  to rozpuszczalność tego fosforanu w 1 litrze wody jest równa

$$6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 137,3 \text{ g/mol} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 8,6 \text{ mg/L}$$

Rozpuszczalność ta jest względnie duża, dlatego roztwór  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  powinien być przemywany roztworem posiadającym wspólny jon z osadem np.  $\text{NH}_4^+$ . W powyższym przykładzie do przemywania używamy 2% wodny roztwór azotanu amonu ( $M_m = 80 \text{ g/mol}$ ). Oznacza to, że jego stężenie molowe jest równe:

$$C = \frac{10 \cdot c_p}{M_m} \cdot d = \frac{10 \cdot 2\%}{80 \text{ g/mol}} \cdot 1 \text{ g/cm}^3 = 0,25 \text{ mol/L}$$

gdzie

$c_p$  – stężenie procentowe, tutaj równe 2%

$d$  – gęstość roztworu w  $\text{g/cm}^3$ , tutaj praktycznie równa  $1 \text{ g/cm}^3$ , ponieważ mamy rozcieńczony roztwór wodny

Rozpuszczalność  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  w  $0,25 \text{ mol/L}$  wodnym roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  można obliczyć z poniższego równania:

$$I_r = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = x \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot x = x^2 \cdot [\text{NH}_4^+] \rightarrow$$

$$X = \sqrt{\frac{I_r}{[\text{NH}_4^+]}} = \sqrt{\frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{0,25}} = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} =$$

$$= 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 137,3 \text{ g/mol} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/L} = 0,22 \text{ mg/L}$$

Oznacza to rozpuszczalność około 40 razy mniejszą niż w wodzie. W ten sposób, przemywając osad objętością  $100 \text{ mL}$  2% roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  minimalizujemy straty osadu do niezauważalnych analitycznie wartości.

10. Do zlewki z osadem ponownie dodać  $50 \text{ mL}$  mieszaniny zawierającej 2,5% amoniaku i 2% azotanu amonu i przenieść osad na sączek. Przemywać go powyższą mieszaniną aż do zaniku reakcji na  $\text{Cl}^-$  (próba z  $\text{AgNO}_3$ ).

Łączna objętość roztworu do przenoszenia i przemywania osadu nie powinna być większa od 100 mL.

11. Sącze z osadem wysuszyć w temperaturze 150°C.

12. Suchy sącze z osadem złożyć, przenieść do tygla i ostrożnie spalić w jak najniższej temperaturze w płomieniu palnika.

Wytrącony osad fosforanu magnezowoamonowego jest hydratami. W zależności od temperatury wytrącania, osad może mieć postać monohydratu – przy wytrącaniu na gorąco, lub sześćohydratu – przy wytrącaniu na zimno. Aby oznaczanie ilościowe magnezu było jednoznaczne, wytrącony osad poddaje się prażeniu w temperaturze 1100°C. Przechodzi on wtedy w pirofosforan magnezu  $Mg_2P_2O_7$ . Temperatura prażenia musi być jednak ściśle kontrolowana ponieważ w temperaturze powyżej 1200°C pirofosforan magnezu ulega reakcji powolnego rozkładu.

13. Tygiel z osadem poddać prażeniu w temperaturze 1100°C.

Po wyprażeniu w temperaturze 1100°C zawartość  $Mg^{2+}$  w próbce można obliczyć wg poniższego wzoru:

$$m_{Mg^{2+}} = m \cdot F$$

gdzie

m – oznacza masę otrzymanego pirofosforanu magnezu

F – mnożnik analityczny (faktor) równy

$$F = \frac{2 \cdot M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 24,3}{(2 \cdot 24,3 + 2 \cdot 31 + 7 \cdot 16)} = \frac{48,6}{222,6} = 0,2186$$

NAUKA STRĄCANIA, SĄCZENIA I PRZEMYWANIA OSADU  
NA PRZYKŁADZIE OZNACZANIA  $\text{Ca}^{2+}$  w postaci  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}^{2+}$  oznacza się ilościowo przez wytrącenie go w postaci szczawianu jednowodnego. Oznaczenie polega na dodaniu szczawianu amonowego do zakwaszonego kwasem solnym roztworu soli wapniowej a następnie zobojętnieniu otrzymanego roztworu amoniakiem.



Dla szczawianu wapnia:  $I_r = 1,78 \cdot 10^{-9}$ ,  $M_m = 128,1 \text{ g/mol}$

Wytrączony na zimno osad szczawianu ma postać drobnokrystaliczną i nie nadaje się do sączenia. Dlatego wytrącanie go prowadzi się na gorąco. W celu oznaczenia ilościowego otrzymany osad należy wysuszyć lub wyprażyć, a następnie zważyć. W zależności od temperatury zachodzą następujące reakcje:



## Sposób wykonania oznaczenia $\text{Ca}^{2+}$

Poniższy przepis dotyczy próbki w której zawartość  $\text{Ca}^{2+}$  nie przekracza 200 mg.

1. Na wadze analitycznej zważyć sącdek wysuszony wcześniej do stałej masy w temp.  $120^{\circ}\text{C}$ .
2. Do zlewki na 400 mL przenieść 20 mL zadania pobranego z kolbki na zadanie (wydane przez asystenta zadanie w kolbce musi być uprzednio rozcieńczone wodą destylowaną do 100 ml a następnie dokładnie wymieszane).
3. Rozcieńczyć wodą do objętości około 200 mL.
4. Dodać 3 krople oranżu metylowego.
5. Dodać 5 mL stężonego HCl.
6. Ogrzać roztwór do temperatury około  $80^{\circ}\text{C}$ .
7. Powoli, intensywnie mieszając, dodać kroplami 50 mL gorącego 4% roztworu szczawianu amonowego.
8. Powoli, mieszając, dodawać kroplami 10% amoniak aż do zmiany zabarwienia wskaźnika na kolor żółty.
9. Pozostawić osad na 1 godzinę.
10. Odsączyć osad przez sącdek .
11. Trzykrotnie przemywać osad za pomocą 20 mL 0,1% roztworu szczawianu amonowego aż do odmycia jonów chlorkowych – wykonać próbę z roztworem  $\text{AgNO}_3$  zakwaszonym kwasem azotowym.
12. Sącdek z osadem wysuszyć w suszarce do stałej masy w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$ .
13. Z różnicy między masą wysuszonego sącka z osadem a masą sącka obliczyć masę osadu.
14. Obliczyć zawartość  $\text{Ca}^{2+}$  w zadaniu.

## Zadania

1. Oblicz rozpuszczalność w mol/L i mg/L szczawianu wapnia w wodzie.

Dla szczawianu wapnia  $I_r = 1,78 \cdot 10^{-9}$ ,  $M_m = 128,1$  g/mol

2. Oblicz objętość 4% roztworu szczawianu amonowego potrzebnego do wytrącenia

200 mg  $\text{Ca}^{2+}$ .

3. Oblicz rozpuszczalność w mol/L i mg/L szczawianu wapnia w 0,1% roztworze szczawianu amonowego.

4. Oblicz w procentach straty osadu  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o masie  $m = 0,4523\text{g}$  po przemyciu za pomocą 100 ml roztworu szczawianu amonowego o stężeniu 0,1%.

5. Zakładając, że wytrącony osad szczawianu wapnia został wysuszony w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  oblicz mnożnik analityczny  $F$  dla  $\text{Ca}^{2+}$  w  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

## LITERATURA

1. Z. Szmaj, T. Lipiec, „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”, PZWL, 1995, Rozdz. 6.1.1-3.
2. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia analityczna. Analiza ilościowa”, tom 2, PWN, 2011, Rozdz. 3.
3. R. Kocjan, „Chemia Analityczna. Podręcznik dla studentów”, tom 1, PZWL, 2000, Rozdz. 15.
4. D.A.Skoog et al., „Podstawy Chemii analitycznej”, PWN, 2006, tom 1, Rozdz. 12.