

PROGRAM ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z KLASYCZNEJ  
ANALIZY ILOŚCIOWEJ DLA II ROKU OML

1. A L K A C Y M E T R I A

1. Oznaczanie węglanów -  $K_2CO_3$

2. N A D M A N G A N I A N O M E T R I A

Oznaczanie wody utlenionej –  $H_2O_2$

3. A R G E N T O M E T R I A

Oznaczanie chlorków metodą Mohra -  $NaCl$

4. K O M P L E K S O N O M E T R I A

1. Oznaczanie cynku -  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

## Zagadnienia teoretyczne analizy ilościowej

**Przy wykonywaniu i zaliczaniu ćwiczeń z analizy ilościowej, tzw. klasycznej, obowiązuje wszystkich studentów znajomość podstaw teoretycznych na których opierają się te oznaczenia !**

Wiedza ta jest sprawdzana w czasie ćwiczeń przez asystentów prowadzących. Wchodzi ona też w zakres kolokwium zaliczeniowego, a później także egzaminu.

Podstawowe podręczniki:

1. Z.S. Szmaj i T. Lipiec „*Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*”- PZWL, Warszawa.
2. R. Kocjan „*Chemia analityczna Podręcznik dla studentów*” – PZWL, Warszawa.

Przed rozpoczęciem ćwiczeń należy przyswoić sobie następujący zakres materiału:

1. Podstawy teoretyczne chemii analitycznej
2. Technika laboratoryjna
3. Analiza ilościowa, zagadnienia ogólne
4. Analiza miareczkowa, zagadnienia ogólne.

## ANALIZA MIARECZKOWA

W każdym dziale student samodzielnie przygotowuje roztwory mianowane.

### ALKACYMETRIA

Każdy student przygotowuje 1 litr około 0,1 mol/l HCl i 0,5 litra około 0,1 mol/l NaOH.

$$M_m ( HCl ) = 36,47 \text{ g/mol}$$
$$M_m ( NaOH ) = 40,00 \text{ g/mol}$$

#### *Sposób przygotowania 1 litra około 0,1 mol/l HCl*

Do butli o pojemności 1 litra odmierzymy cylindrem miarowym ok. 35 ml 10% HCl o gęstości  $d = 1,05$  i rozcieńczamy wodą destylowaną do objętości ok. 1 litra. Po wymieszaniu roztworu mianujemy go, stosując jako substancję wzorcową  $\text{KHCO}_3$  ( $M_m=100$ ), wysuszoną w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez czas 1 godziny i wystudzeniu do temperatury pokojowej – min. 45 min.

#### *Mianowanie ok. 0,1 mol/l HCl*

Mianowanie wykonujemy metodą bezpośrednich odważek.

Wielkość odważki ustalamy tak, aby na jedną próbkę substancji wzorcowej zużyć od 20 do 30 ml roztworu, który mianujemy ( tutaj odważka  $\text{KHCO}_3$  z przedziału 200–300 mg).

Na wadze technicznej ważymy wstępnie naczynko wagowe z  $\text{KHCO}_3$ . Następnie, na wadze analitycznej, ważymy ponownie naczynko wraz z substancją z dokładnością do 0,1mg. Do kolbki stożkowej na 200 ml odsypujemy  $\text{KHCO}_3$  o masie z przedziału 200–300 mg i naczynko wagowe z pozostałością substancji ważymy ponownie. Z różnicy mas otrzymujemy ilość  $\text{KHCO}_3$  przesypaną do kolbki stożkowej. W analogiczny sposób dokonujemy jeszcze dwóch następnych odważek.

PRZYKŁAD:

Niech:

$m_0 = 21,9782 \text{ g}$  - masa początkowa naczynka z wysuszoną substancją

$m_1 = 21,7219 \text{ g}$  - masa naczynka po pierwszym odsypaniu substancji

$m_2 = 21,5001 \text{ g}$  - masa naczynka po drugim odsypaniu substancji

$m_3 = 21,2016 \text{ g}$  - masa naczynka po trzecim odsypaniu substancji

stąd:

$a_1 = m_0 - m_1 = 21,9782 \text{ g} - 21,7219 \text{ g} = 0,2563 \text{ g}$  ← masa pierwszej odważki

$a_2 = m_1 - m_2 = 21,7219 \text{ g} - 21,5001 \text{ g} = 0,2218 \text{ g}$  ← masa drugiej odważki

$a_3 = m_2 - m_3 = 21,5001 \text{ g} - 21,2016 \text{ g} = 0,2985 \text{ g}$  ← masa trzeciej odważki

Odważoną substancję rozpuszczamy w 20 - 30 ml wody destylowanej, dodajemy 2 krople oranżu metylowego i miareczkujemy ok. 0,1 mol/l HCl do zmiany zabarwienia z żółtego na cebulkowy. Miareczkujemy w ten sposób trzy próbki, za każdym razem uzupełniając poziom roztworu HCl w biurecie do kreski „0”.

Stężenie HCl obliczamy zgodnie z poniższą reakcją



wg następującego wzoru:

$c_{\text{HCl}} = \frac{a \cdot 1000}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} \quad (\text{mol/l})$

Masa odważki  $\text{KHCO}_3$ .

Masa molowa substancji wzorcowej –  $\text{KHCO}_3$ .

$V_{\text{HCl}}$  – objętość w ml zużytego roztworu HCl

Z trzech zgodnych (w granicach 1%) wartości stężeń wyliczamy wartość średnią (mol/l).

PRZYKŁAD:

Niech na miareczkowanie podanych wyżej odważek zużyto kolejno następujące objętości roztworu HCl:

$$\begin{aligned}V_1 &= 24,30 \text{ ml stąd } c_1 = 0,1055 \text{ mol/l} \\V_2 &= 21,10 \text{ ml stąd } c_2 = 0,1051 \text{ mol/l} \\V_3 &= 28,25 \text{ ml stąd } c_3 = 0,1057 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

Widać, że różnica między obliczoną największą wartością stężenia  $c_3 = 0,1057 \text{ mol/l}$  a najmniejszą wartością  $c_2 = 0,1051 \text{ mol/l}$  ( $c_3 - c_2 = 0,0006 \text{ mol/l}$ ) nie przekracza wartości 1 % wartości obliczonych stężeń. Wyniki traktujemy w granicach dopuszczalnego błędu jako zgodne i obliczamy wartość średnią stężenia HCl jako średnią arytmetyczną:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{c_1 + c_2 + c_3}{3} = \frac{0,1055 + 0,1051 + 0,1057}{3} \text{ mol/l} = 0,1054 \text{ mol/l}$$

Uwaga:

1. Wyniki stężenia podajemy z czterema cyframi znaczącymi, tak, jak wyżej. Np. w przypadku obliczenia wartości  $0,1200245 \text{ mol/l}$  podajemy wynik  $0,1200 \text{ mol/l}$ .  
(nie  $0,12 \text{ mol/l}$ )

Te „zera” mają sens cyfr znaczących.

Wyniki oznaczanych mas substancji podajemy również z czterema cyframi znaczącymi.

2. W przypadku, gdyby któryś z wyników znacząco odbiegał od pozostałych, należy go odrzucić a wartość średnią liczyć z dwóch pozostałych, ale zgodnych w granicach dopuszczalnego błędu między próbkami – 1 %.
3. Gdyby wszystkie wyniki były znacząco rozbieżne, analizę należy powtórzyć, aż do uzyskania zgodności w granicach dopuszczalnego błędu.
4. We wzorach na stężenie roztworu lub masę oznaczanej substancji należy zwracać szczególną uwagę na prawidłowe wstawienie masy molowej – nie mylić masy molowej substancji wzorcowej z masą molową substancji oznaczanej. Dla jasności w podanych wzorach masy te wskazano strzałkami z komentarzem.

## Oznaczanie $K_2CO_3$ ( $M_m = 138,2 \text{ g/mol}$ )

Zadanie otrzymane do analizy uzupełnić wodą destylowaną do kreski i kilkakrotnie wymieszać. Do trzech kolb o pojemności 250 ml odpipetować po 20 ml analizowanego roztworu i dodać po 3 krople oranżu metylowego. Miareczkować mianowanym 0,1 mol/l roztworem HCl do barwy cebulkowej. Zawartość  $K_2CO_3$  w gramach obliczamy zgodnie z następującą reakcją



wg następującego wzoru:

Masa molowa substancji oznaczanej –  $K_2CO_3$ .

$$m_{K_2CO_3} = \frac{M_{K_2CO_3} \cdot V_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot w_{k/p}}{2 \cdot 1000}$$

$$M_m (K_2CO_3) = 138,2 \text{ g/mol}$$

$V_{HCl}$  – średnia objętość z trzech miareczkowań zużytego HCl

$w_{k/p} = 5$  - współmierność kolby do pipety

# REDOKSYMETRIA

Każdy student przygotowuje 1 litr ok. 0,02 mol/l  $\text{KMnO}_4$  oraz 1 litr ok. 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na 2 tygodnie przed mianowaniem roztworów.

## NADMANGANIANOMETRIA

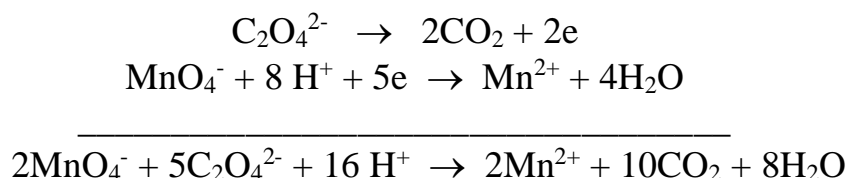
*Sposób przygotowania ok. 0,02 mol/l  $\text{KMnO}_4$  ( $M_m = 158,03$  g/mol).*

Na wadze technicznej odważamy na szkiełku zegarkowym ok. 3,5 g  $\text{KMnO}_4$ , przesypujemy do ciemnej butelki, rozpuszczamy w ok. 200 ml wody, a następnie uzupełniamy wodą do objętości ok. 1 litra i mieszamy. Po upływie dwóch tygodni roztwór mianujemy.

### Mianowanie ok. 0,02 mol/l $\text{KMnO}_4$

Jako substancję wzorcową stosujemy  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $M_m=134$ ), suszony 1 godzinę w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  i wystudzony do temperatury pokojowej – 45 minut. Mianowanie przeprowadzamy metodą bezpośrednich odważek. W tym celu, z naczynka wagowego, do kolby stożkowej na 300 ml, odważamy z dokładnością do 0,1 mg trzy odważki o masach zawartych między 150 i 200 mg (porównaj mianowanie 0,1 mol/l HCl).

Próbkę roztworu zawierającą szczawian sodu rozcieńczamy wodą do ok. 70 ml, zakwaszamy 30 ml 9 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , podgrzewamy do temperatury ok.  $70^\circ\text{C}$  i miareczkujemy roztworem ok. 0,02 mol/l  $\text{KMnO}_4$  do uzyskania trwałego (1 min) lekko różowego zabarwienia. Stężenie roztworu  $\text{KMnO}_4$  obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2a \cdot 1000}{5M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}$$

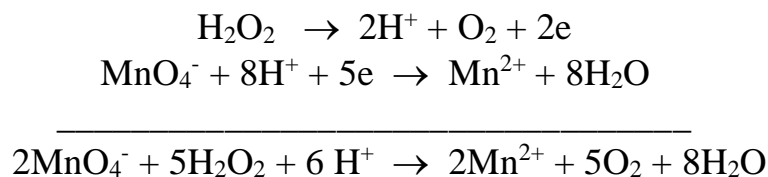
$$M_m (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134 \text{ g/mol}$$

Masa molowa substancji wzorcowej –  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

### Oznaczenie $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $M_m = 34,02 \text{ g/mol}$ )

Do 20 ml roztworu dodać 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+3) i niezwłocznie miareczkować 0,02 mol/l roztworem  $\text{KMnO}_4$ .

Zawartość  $\text{H}_2\text{O}_2$  obliczamy zgodnie z reakcją



według następującego wzoru:

Masa molowa substancji oznaczanej –  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot w_{k/p}}{2 \cdot 1000}$$

$$M_m (\text{H}_2\text{O}_2) = 34,02 \text{ g/mol}$$

$V_{\text{KMnO}_4}$  – średnia objętość w ml zużytego roztworu  $\text{KMnO}_4$

$w_{k/p} = 5$  - współmierność kolby do pipety



## ARGENTOMETRIA

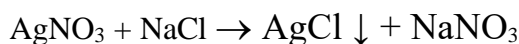
Każdy student przygotowuje 0,5 litra około 0,1 mol/l  $\text{AgNO}_3$ .  $M_m \text{AgNO}_3 = 169,88 \text{ g}$

### Sposób przygotowania 0,5 litra ok. 0,1 mol/l $\text{AgNO}_3$

Na wadze technicznej w naczynku wagowym odważamy ok. 8,5 g  $\text{AgNO}_3$ , przesypujemy do ciemnej butli i rozpuszczamy w ok. 0,5 l wody. Po rozpuszczeniu i wymieszaniu roztworu mianujemy go stosując jako substancję wzorcową  $\text{NaCl}$  suszony 1 godz. w  $110^\circ\text{C}$  i wystudzony do temperatury pokojowej – 45 min.

Mianujemy, metodą bezpośrednich odważek - 3 próbki odważone z dokładnością do  $\pm 0,1 \text{ mg}$ , o masie od 110 do 170 mg. Tok postępowania jak przy oznaczaniu  $\text{NaCl}$ .

Stężenie roztworu  $\text{AgNO}_3$  obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{a \cdot 1000}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}$$

Masa odważki  $\text{NaCl}$ .

$$M_m (\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g/mol}$$

Masa molowa substancji wzorcowej –  $\text{NaCl}$ .

### *Oznaczanie $\text{NaCl}$ ( $M_m = 58,45 \text{ g/mol}$ ).*

Do 20 ml oznaczanego roztworu  $\text{NaCl}$  dodać jako wskaźnika 5% roztwór  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : 5-10 kropli. Miareczkować roztworem 0,1 mol/l  $\text{AgNO}_3$  do barwy lekko pomarańczowej.

Zawartość oznaczanego składnika  $Z$  zgodnie z powyższą reakcją obliczamy wg następującego wzoru:

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot w_{k/p}}{1000}$$

Masa molowa substancji oznaczanej –  $\text{NaCl}$ .

## KOMPLEKSONOMETRIA

Każdy student przygotowuje 500 ml 0,04 mol/l roztworu wersenianu dwusodowego (EDTA), który mianuje przy pomocy  $\text{CaCO}_3$ .

$$M_m(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$$

$$M_m(\text{EDTA}) = 372,25 \text{ g/mol}$$

### Mianowanie wersenianu (EDTA)

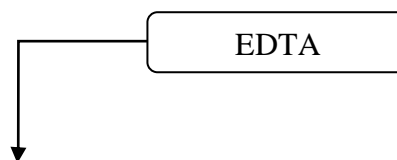
Mianowanie wykonujemy metodą pośrednią, korzystając z pięciokrotnie większej odważki rozpuszczonej w kolbie miarowej na 100 ml.

Na wadze technicznej w naczynku wagowym odważamy ok. 0,5 g  $\text{CaCO}_3$  i suszymy w temp.  $110^\circ\text{C}$  ok. 1 godziny. Następnie, po ostudzeniu, wykonujemy ważenie naczynka na wadze analitycznej z dokładnością do 0,1 mg.  $\text{CaCO}_3$  przesypujemy przez suchy lejek z krótką nóżką do kolbki miarowej na 100 ml, a naczynko wagowe, z ewentualną niewielką pozostałością  $\text{CaCO}_3$ , ważymy ponownie. Z różnicy mas otrzymujemy ilość  $\text{CaCO}_3$  przesypaną do kolbki miarowej. Lejek spłukujemy dokładnie niewielką ilością wody destylowanej, kierując ostrożnie strumień wody z tryskawką na górną część lejka.  $\text{CaCO}_3$  rozpuszczamy przez dodanie do kolbki 15 ml 2 mol/l HCl. Całość uzupełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu roztworu, pobieramy pipetą (20 ml) trzy próbki do trzech kolbek stożkowych na 300 ml.

Do każdej kolbki stożkowej dodajemy do ok. 150 ml wody destylowanej, 15 ml 2 mol/l NaOH i ok. 0,2 g kalcesu.

Miareczkujemy wersenianem do zmiany barwy różowo - fioletowej na niebieską.

Miano EDTA obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

Masa odważki  $\text{CaCO}_3$ .

↓

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{a \cdot 1000}{M_{\text{CaCO}_3} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot w_{k/p}} \quad (\text{mol/l})$$

$$M_m(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$$

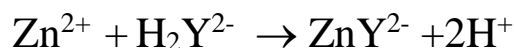
$V$  – objętość w ml zużytego roztworu

$w_{k/p}$  = 5 - współmierność kolby do pipety

*Oznaczanie  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  ( $M_m = 287,55$  g/mol )*

Do 20 ml dodać 5 ml amonowego roztworu buforowego (pH=10) ok. 0,2 g czerni eriochromowej, 20 ml wody i miareczkować mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego (EDTA) do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieski.

Zawartość oznaczanego składnika obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

Masa molowa substancji oznaczanej –  
 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

$$m_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot M_m}{1000} \cdot w_{k/p}$$

$$M_m ( ZnSO_4 \cdot 7H_2O ) = 287,55 \text{ g/mol}$$

$V$  – objętość w ml zużytego roztworu EDTA

$w_{k/p} = 5$  - współmierność kolby do pipety



