

PROGRAM ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z
KLASYCZNEJ ANALIZY ILOŚCIOWEJ DLA II ROKU
FARMACJI

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

1. Oznaczenie węglanów - K_2CO_3
2. Oznaczenie mocnego kwasu - HCl

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

Oznaczenie wody utlenionej – H_2O_2

3. J O D O M E T R I A

Mianowanie $Na_2S_2O_3$

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

Oznaczenie chlorków metodą Mohra - $NaCl$

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

1. Oznaczenie cynku - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
2. Oznaczenie miedzi - $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

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. Szmal 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 KHCO_3 ($M_m=100$), wysuszoną w temperaturze 60°C przez czas 1 godziny i wystudzeniu do temperatury pokojowej – min. 45 min.

Sposób przygotowania 0,5 litra około 0,1 mol/l NaOH

Odważamy na wadze technicznej na szkiełku zegarkowym ok. 2 g NaOH, który przesypujemy do butelki i rozpuszczamy w około 0,5 litra wody destylowanej.

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 KHCO_3 z przedziału 200–300 mg).

Na wadze technicznej ważymy wstępnie naczynko wagowe z KHCO_3 . Następnie, na wadze analitycznej, ważymy ponownie naczynko wraz z substancją z dokładnością do 0,1mg. Do kolbki stożkowej na 200 ml odsypujemy KHCO_3 o masie z przedziału 200–300 mg i naczynko wagowe z pozostałością substancji ważymy ponownie. Z różnicy mas otrzymujemy ilość KHCO_3 przesypaną do kolbki stożkowej. W analogiczny sposób dokonujemy jeszcze dwóch następnych odważek.

PRZYKŁAD:

Niech:

$m_0 = 21,9782$ g - masa początkowa naczynka z wysuszoną substancją

$m_1 = 21,7219$ g - masa naczynka po pierwszym odsypaniu substancji

$m_2 = 21,5001$ g - masa naczynka po drugim odsypaniu substancji

$m_3 = 21,2016$ g - masa naczynka po trzecim odsypaniu substancji

stąd:

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

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

$a_3 = m_2 - m_3 = 21,5001$ g - $21,2016$ g = $0,2985$ 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 KHCO_3 .

Masa molowa substancji wzorcowej – KHCO_3 .

V_{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 .

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

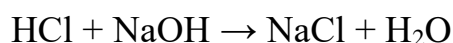
$$M_m (K_2CO_3) = 138,2 \text{ g/mol}$$

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

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

Mianowanie roztworu NaOH

Do trzech kolbek stożkowych na 200 ml odmierzymy pipetą po 20 ml zmianowany uprzednio roztwór HCl, dodajemy 2 krople oranżu metylowego i miareczkujemy roztworem NaOH do zmiany barwy różowej na żółtą. Stężenie roztworu NaOH obliczamy zgodnie z następującą reakcją:

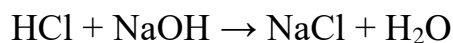


wg następującego wzoru:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

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

Do 20 ml roztworu dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować mianowanym 0,1 mol/l roztworem NaOH do barwy żółtej. Zawartość HCl obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

Masa molowa substancji oznaczanej – HCl.

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

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

REDOKSYMETRIA

Każdy student przygotowuje 1 litr ok. 0,02 mol/l 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

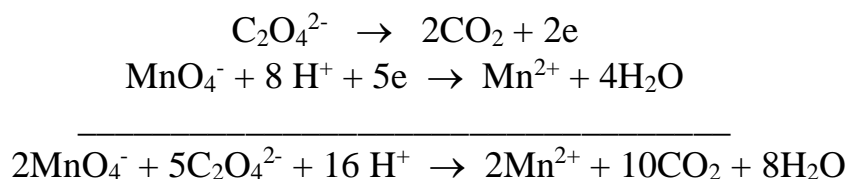
Sposób przygotowania ok. 0,02 mol/l KMnO_4 ($M_m = 158,03$ g/mol).

Na wadze technicznej odważamy na szkiełku zegarkowym ok. 3,5 g 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 KMnO_4

Jako substancję wzorcową stosujemy $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M_m=134$), suszony 1 godzinę w temperaturze 110°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 H_2SO_4 (1+3), podgrzewamy do temperatury ok. 70°C i miareczkujemy roztworem ok. 0,02 mol/l KMnO_4 do uzyskania trwałego (1 min) lekko różowego zabarwienia. Stężenie roztworu KMnO_4 obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

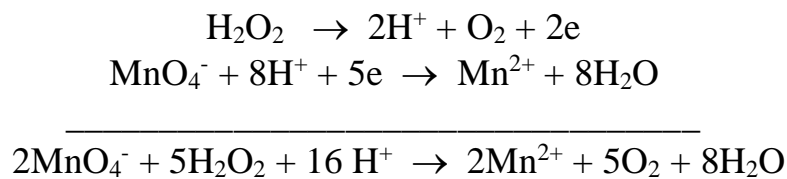
$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2a \cdot 1000}{5M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}$$

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

Oznaczenie H_2O_2 ($M_m=34,02 \text{ g/mol}$)

Do 20 ml roztworu dodać 10 ml H_2SO_4 (1+3) i niezwłocznie miareczkować 0,02 mol/l roztworem $KMnO_4$.

Zawartość H_2O_2 obliczamy zgodnie z reakcją



według następującego wzoru:

Masa molowa substancji oznaczanej – H_2O_2 .

$$m_{H_2O_2} = \frac{5c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{H_2O_2} \cdot w_{k/p}}{2 \cdot 1000}$$

$$M_m(H_2O_2) = 34,02 \text{ g/mol}$$

V_{KMnO_4} – średnia objętość w ml zużytego roztworu $KMnO_4$

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

JODOMETRIA

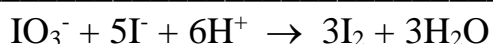
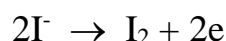
Sposób przygotowania 1 litra ok. 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. $M_m (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ g/mol}$

Na wadze technicznej odważamy ok. 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i rozpuszczamy w butli ze szlifem o pojemności 1 litra. Po upływie 2 tygodni (okres ustalania się miana) mianujemy roztwór.

Nastawianie miana $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na KIO_3

Do kolby stożkowej pojemności 250 ml odważyć na wadze analitycznej około 0,1 g KIO_3 ($M_m=214 \text{ g}$), wysuszonego 1 godz. w temperaturze 110° i rozpuścić w 40 ml wody. Dodać 2 g jodku potasowego (niezawierającego jodanu) i zamieszać aż do rozpuszczenia. Dodać 10 ml 1 mol/l HCl i odmiareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczynu sodu, dodając pod koniec miareczkowania kilka ml świeżego roztworu skrobi (w P.R. miareczkowania następuje całkowite odbarwienie roztworu).

Stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

Masa odważki KIO_3 .

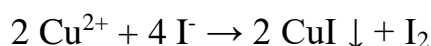
$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot a \cdot 1000}{M_{\text{KIO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

$M_m (\text{KIO}_3) = 214 \text{ g/mol}$

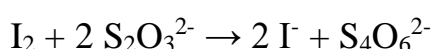
V – objętość w ml zużytego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Jodometryczne oznaczenie miedzi

Sole Cu(II) reagują z jonami jodkowymi w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym wg następującej reakcji:



Reakcja ta jest odwracalna a jej przebieg ilościowy w prawo możliwy jest dzięki zastosowaniu znacznego nadmiaru jodku potasu oraz wytrącaniu w środowisku reakcji trudno rozpuszczalnego jodku miedzi (I). Wydzielony jod odmiareczkuje się roztworem mianowanym tiosiarczany sodowego wg reakcji:



Wykonanie oznaczenia:

Otrzymany roztwór siarczany miedzi (II) rozcieńczyć w kolbie miarowej do 100 ml, wymieszać. Odpipetować 20 ml tego roztworu do kolby stożkowej, zakwasić kwasem siarkowym o stężeniu 1 mol/l w ilości 6 do 8 ml (nie stosować kwasu solnego, gdyż jony Cl^- mogą tworzyć z jonami Cu^{2+} połączenia kompleksowe). Dodać od 1,5 do 2 g KI, wymieszać i niezwłocznie miareczkować roztworem mianowanym $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu ok. 0,1 mol/l. Pod koniec miareczkowania (gdy brązowe zabarwienie mieszaniny reakcyjnej w kolbie będzie wyraźnie mniej intensywne, niż na początku) dodać ok. 2 ml świeżo przygotowanego kleiku skrobiowego i ostrożnie kontynuować miareczkowanie, energicznie mieszając, do zmiany barwy z jasno fioletowej na białą z odcieniem lekko różowym (cielistym). Wykonać oznaczenie trzykrotnie.

Zawartość siarczany miedzi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot w_{k/p}}{1000}$$

($M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.71 \text{ g/mol}$)

ARGENTOMETRIA

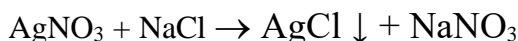
Każdy student przygotowuje 0,5 litra około 0,1 mol/l AgNO_3 . $M_m \text{AgNO}_3 = 169,88 \text{ g}$

Sposób przygotowania 0,5 litra ok. 0,1 mol/l AgNO_3

Na wadze technicznej w naczynku wagowym odważamy ok. 8,5 g 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 NaCl suszony 1 godz. w 110°C i wystudzony do temperatury pokojowej – 60 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 NaCl .

Stężenie roztworu AgNO_3 obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

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

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

Masa odważki NaCl .

Masa molowa substancji wzorcowej – NaCl .

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

Do 20 ml oznaczanego roztworu NaCl dodać jako wskaźnika 5% roztwór K_2CrO_4 : 5-10 kropli. Miareczkować roztworem 0,1 mol/l AgNO_3 do barwy lekko pomarańczowej.

Zawartość oznaczanego składnika 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 – NaCl .

KOMPLEKSONOMETRIA

Każdy student przygotowuje 500 ml 0,04 mol/l roztworu wersenianu dwusodowego (EDTA), który mianuje przy pomocy CaCO₃.

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

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

Mianowanie wersenianu (EDTA)

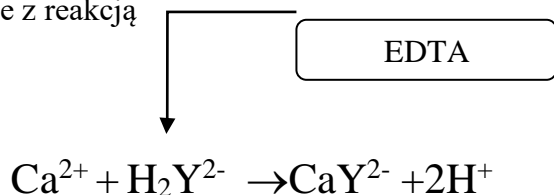
Mianowanie wykonujemy metodą pośrednią, korzystając z pięciokrotnie większej odważki rozpuszczonej w kolbie miarowej na 100 ml.

Na wadze technicznej w naczynku wagowym odważamy ok. 0,5 g CaCO₃ i suszymy w temp. 110°C ok. 1 godziny. Następnie, po ostudzeniu, wykonujemy ważenie naczynka na wadze analitycznej z dokładnością do 0,1 mg. CaCO₃ przesypujemy przez suchy lejek z krótką nóżką do kolbki miarowej na 100 ml, a naczynko wagowe, z ewentualną niewielką pozostałością CaCO₃, ważymy ponownie. Z różnicy mas otrzymujemy ilość CaCO₃ przesypaną do kolbki miarowej. Lejek spłukujemy dokładnie niewielką ilością wody destylowanej, kierując ostrożnie strumień wody z tryskawki na górną część lejka. CaCO₃ 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 po ok. 150 ml wody destylowanej, 15 ml 2 mol/l NaOH i około 0,2 g kalcesu.

Miareczkujemy wersenianem do zmiany barwy różowo - fioletowej na niebieską.

Miano EDTA obliczamy zgodnie z reakcją



wg następującego wzoru:

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

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

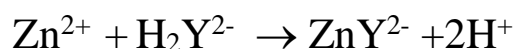
V – objętość w ml zużytego roztworu

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

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

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 –
 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

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

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

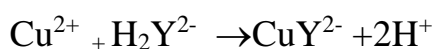
V – objętość w ml zużytego roztworu EDTA

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

Oznaczanie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($M_m = 249,71$ g/mol)

Do 20 ml roztworu dodawać kroplami stężony amoniak do chwili, gdy nastąpi przejście jonów Cu^{2+} w niebieski kompleks miedziowy i pojawi się trwały zapach amoniaku, lecz unikając jego nadmiaru, który utrudnia uchwycenie punktu równoważnikowego miareczkowania. Następnie dodać ok. 0,2 g mureksydu i miareczkować 0,04 mol/l roztworem wersenianu do zmiany zabarwienia na fioletowo. Zawartość oznaczanego składnika obliczamy zgodnie z reakcją

Zawartość oznaczanego składnika obliczamy wg wzoru:



wg następującego wzoru:

Masa molowa substancji oznaczanej –
 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

$$m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot M_m}{1000} \cdot W_{k/p}$$

$$M_m (CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 249,71 \text{ g/mol}$$

V – objętość w ml zużytego roztworu EDTA

$W_{k/p} = 5$ - współmierność kolby do pipet