Chemia Analityczna

Miareczkowanie strąceniowe
(precypitometria)

Autor: prof. dr hab. inż. Marek Biziuk
Edycja i korekta: mgr inż. Anna Jastrzębska

Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
2001

MIARECZKOWANIE STRĄCENIOWE

(precypitometria)

U podstaw metod miareczkowania strąceniowego leży reakcja tworzenia trudnorozpuszczalnych osadów z odpowiednich jonów.

$$A^{+} + B^{-} \Rightarrow AB\downarrow$$

Zalety:

- selektywne, a nawet specyficzne (podobnie jak wagowe)
- szybkie w wykonanie
- prostota

Titrant – roztwór zawierający odpowiedni kation lub anion (od niego pochodzi nazwa metody)

Wskaźniki punktu końcowego miareczkowania – najczęściej wskaźniki adsorpcyjne lub kompleksujące

Przykłady:

1. ARGENTOMETRIA – miareczkowanie roztworem $AgNO_3$ lub $AgClO_4$ głównie do Cl^-, Br^-, I^-
2. MERKUROMETRIA – miareczkowanie solami Hg^+
3. SOLE Ba^{2+} – $BaCl_2$ lub $Ba(ClO_4)_2$ – wobec toronu (żółty ⇒ różowy) lub DMSA III (purpurowy ⇒ niebieski) – ozn. siarczanów
4. SOLE Th^{2+} - $Th(OCl_4)_2$ wobec alizaryny (żółta ⇒ purpurowa) – ozn. fluorków

1 Szczególne przypadki przybliżonych rozwiązań równania ogólnego

zał. upraszczające: błąd oszacowania stężenia $[Ag^+]$

$$\Delta[Ag^+] << \frac{K_{SO}}{[Ag^+]}$$

Przed PR

$$K_{SO} >> [Ag+]^2 \cong 0$$

stąd ogólne równanie przyjmuje uproszczoną postać równania pierwszego stopnia

$$\frac{c_o v_o - cv}{v_o + v}[Ag^+] - K_{SO} = 0$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{SO}}{\frac{c_o v_o - cv}{v_o + v}}$$

czyli

$$pAg^+ = -\lg[Ag^+] = pK_{SO} + \lg\frac{c_o v_o - cv}{v_o + v}$$

gdy $c = c_o$

$$pAg^+ = pK_{SO} + \lg c\frac{v_o - v}{v_o + v}$$

$$f = \frac{cv}{c_o v_o} = \frac{v}{v_o}$$

$$\boxed{pAg^+ = pK_{SO} + \lg c\frac{v_o - v}{v_o + v}(1 - f)}$$

W PR (f=1)

$$\boxed{pAg^+_{PR} = 1/2\, pK_{SO,AgX}}$$

Po PR (1<<f<∞)

$$[Ag^+] >> K_{SO} \cong 0 \quad \textit{(odwrotnie niż przed PR)}$$

stąd

$$[Ag^+]^2 + [Ag^+]\frac{c_o v_o - cv}{v_o + v} = 0$$

$$[Ag^+] = -\frac{c_o v_o - cv}{v_o + v}$$

$$pAg^+ = -\lg\frac{cv - c_o v_o}{v_o + v} = -\lg c\frac{v - v_o}{v_o + v}$$

ponieważ $f = \frac{cv}{c_o v_o}$

$$pAg^+ = -\lg\frac{c_o v_o}{v_o + v}(f - 1)$$

$$f - 1 = \frac{cv}{c_o v_o} - 1 = \frac{m - m_o}{m_o} = \frac{\Delta m}{m} \Rightarrow \textbf{\textit{błąd względny}}$$

WNIOSKI:

1. Przebieg krzywych w zależności od K_{SO} i $c_o \Rightarrow pMe = f(K_{SO})$ i $pMe = f(c_o)$
2. Położenie PR zależy od pK_{SO} a nie zależy od c_o
3. PR leży przy tym większym pAg im większe pK_{SO}, czyli im trudniej rozpuszczalny osad
4. Skok krzywej miareczkowania (a więc i precyzja) jest tym większy im większe jest pK_{SO} i c_o

5. Dla poprawienia precyzji stosuje się miareczkowanie w środowiskach niewodnych, np. $pK_{SO}AgCl$ w roztworze izopropanolu wzrasta o 2 (rozpuszczalność maleje o 2 rzędy)
6. Krzywa nie rozpoczyna się od $v = 0$

2 Przykłady metod miareczkowania strąceniowego

2.1 Agentometria

2.1.1 Metoda Mohra – miareczkowanie bezpośrednie

$$X^- + Ag^+ \Rightarrow AgX \downarrow \quad X = Cl^-, Br^-$$

$$\textit{wskaźnik PK – roztwór } K_2CrO_4$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \Rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow \textit{ (brunatno-czekoladowy osad)}$$

Charakterystyka analityczna metody Mohra

Metoda miareczkowania bezpośredniego

Nadaje się do oznaczania tylko Cl^- lub Br^-, gdyż AgI i $AgSCN$ silnie adsorbują CrO_4^{2-}

Nadaje się do roztworów wodnych o $6.5 < pH < 10.5$ gdyż:

- w roztworach kwaśnych rozpuszcza się Ag_2CrO_4:

$$2H^+ + 2CrO_4^{2-} \Rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

- w roztworach zasadowych wytrąca się jon Ag^+:

$$2Ag^+ + 2OH^- \Rightarrow 2AgOH \Rightarrow 2Ag_2O + H_2O$$

- W tym dopuszczalnym zakresie przeszkadzają:
  - inne jony tworzące trudnorozpuszczalne osady z $[Ag^+]$, np.: CO_3^{2-}
  - np. jony Fe^{3+} lub Al^{3+}, które same wytrącają się w postaci wodorotlenków $\Rightarrow$ związku z tym: zakwasza się roztwór badany (HNO_3) i ogrzewając odpędza CO_2; podwyższa się pH roztworu, wytrąca i odsącza $Fe(OH)_3$; doprowadza się pH roztworu do $pH=7$ i wykonuje się analizę
- Metoda wymaga ścisłego przestrzegania stężenia wskaźnika $\Rightarrow$ dla PK $\cong$ PR należy kontrolować dodatek CrO_4^{2-}
- Metoda jest mało precyzyjna, gdyż K_{SO} dla $AgCl$ jest małe ($\cong 10$), a więc mały skok krzywej miareczkowania.

2.1.2 Metoda Volharda – odmiareczkowanie nadmiaru titrantu

$$X^- + Ag^+ \Rightarrow AgX \downarrow + Ag^+ \textit{(nadmiar)}$$

odmiareczkowanie nadmiaru titrantu

$$Ag^+ + SCN^- \Rightarrow AgSCN \downarrow$$

wskaźnik PK

$$SCN^- + Fe^{3+} \Rightarrow Fe(SCN)^{2+} \textit{ (krwistoczerwony kompleks)}$$

reakcja przeszkadzająca:

$$Fe(SCN)^{2+} + AgCl \downarrow \Rightarrow AgSCN \downarrow + Fe^{3+} + Cl^-$$

gdyż

$$K_{SO} AgCl \cong 10^{-10} > K_{SO} AgSCN \cong 10^{-12}$$

utrudnione uchwycenie PK (nieostre) – ujemny błąd systematyczny

METODY ZAPOBIEGANIA:

- odsączenie osadu *AgCl* przed miareczkowaniem SCN^-, ale osad silnie adsorbuje inne jony (reguła Fajansa)
- wykorzystanie rozpuszczalników organicznych (trichlorometan, nitrobenzen, tetrachlorometan), które adsorbują się na powierzchni osadu *AgC*l.

Charakterystyka analityczna metody Volharda

- Metoda argentometryczna oparta na miareczkowaniu odwrotnym
- Nadaje się do oznaczania w środowiskach kwaśnych, w których nie wytrącają się jony Fe^{3+} i Al^{3+}, a węglany są nietrwałe
- Dokładność wyników zakłóca reakcja uboczna
- Precyzja wyników z zasady gorsza niż w metodzie Mohra (zgodnie z zasadą propagacji wariancji) $\Rightarrow \delta_w^2 = \delta_{vc_{Ag+}}^2 + \delta_{vc_{SCN^-}}^2$
- Metoda Volharda (także Mohra) nie nadaje się do dokładnego oznaczania chlorków i bromków obok siebie, aczkolwiek na krzywej miareczkowania występują dwa rozróżnialne PR (współstrącanie, kryształy mieszane)

2.1.3 Pośrednie oznaczanie siarczanów metodą miareczkowania strąceniowego jonami jodkowymi

OZNACZANIE S W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH, SO_2 W POWIETRZU

I etap: $SO_2 + O_2$ *(POWIETRZE)* $SO_2 + O_2\,(powierze) \xrightarrow{Ag\,/\approx 500^o C} Ag_2SO_4$

II etap: ekstrakcja gorącą wodą (*AgX* nie rozpuszcza się – selektywność)

III etap: titrant: $KI \Rightarrow$ wskaźnik: *skrobia* + I_2

$$Ag^+ + J^- \Rightarrow AgJ \downarrow (skrobia)\, pK_{SO} \cong 16 \;\; (dobra\ precyzja)$$

$1cm^3$ roztw. titrantu o $c_{KJ} = 0.02 mol/dm^3 \equiv 0.3203 mgS$

$$\Delta m_S = \pm\frac{0.3203}{100} = \pm 0.0032 mgS = \pm 3.2 \mu gS \ (mikroanaliza)$$

2.2 Merkurometria

$$Hg_2^{2+} + 2X^- \Rightarrow Hg_2X_2 \downarrow$$

titrant – rozpuszczalna sól rtęci – *$HgNO_3$ (trujący)*

3 Wskaźniki adsorpcyjne

3.1 Wskaźniki adsorpcyjne w argentometrii

(Znacznie czulsze niż roztwór chromianu)

Zasada działania opiera się na wykorzystaniu reguły Fajansa

Osad adsorbuje w pierwszej kolejności jony wspólne z osadem, a spośród innych te, które tworzą z jonem osadu związki trudniej rozpuszczalne

Micela – cząstka koloidalna wraz z zaadsorbowanymi odpowiednimi jonami i otaczającą ją chmurą przeciwjonów wraz z cząsteczkami rozpuszczalnika.

3.2 Istota zasady działania wskaźników adsorpcyjnych

1. Na silnie rozwiniętej powierzchni koloidowej (np. *AgCl*) ulegają adsorpcji jony wspólne z osadem, które znajdują się w nadmiarze
2. Po przekroczeniu PR zmienia się znak ładunku osadu koloidowego
3. Na skutek zmiany znaku ładunku powierzchni osadu ulegają na nim adsorpcji lub desorpcji jony pochodzące z dysocjacji wskaźnika adsorpcyjnego (np. anion fluorosceiny)
4. Inna jest barwa wskaźnika zaadsorbowanego na osadzie niż barwa tego jonu w roztworze
5. Pociąga to za sobą dostrzegalną zmianę barwy roztworu miareczkowanego (barwy powierzchni osadu w przypadku fluorosceiny)

4 Czułość metod analizy miareczkowej

$$m_{ozn} = f \cdot v \cdot c$$

$$f[g/mol] \equiv masa\ analitu\ równoważna\ masie\ vc\ titrantu$$

$$v = \frac{1}{fc} m_{ozn}$$

$$E = \frac{dy}{dx} = \frac{dv}{dm_{ozn}} = \frac{1}{fc}$$

WNIOSKI:

1. Czułość metod miareczkowych tym większa im mniejsze *c* titrantu
2. Dobieramy $c \cong c_o$
3. Dla danej reakcji analitycznej (znane *f*) czułość metody określa odwrotność *fc*