



Pracownia studencka
Katedry Analizy Środowiska

Teoria do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenia nr 5-7

ANALIZA MIARECZKOWA

Analiza żywności

Gdańsk, 2008

1. Analiza miareczkowa – pojęcia ogólne.

Analiza miareczkowa (analiza objętościowa) polega na oznaczaniu substancji badanej w roztworze za pomocą dodawania małych porcji roztworu odczynnika (titranta) o dokładnie znanym stężeniu (mianie). Obliczenia zawartości oznaczanej substancji dokonuje się na podstawie zmierzonej objętości roztworu miareczkującego w oparciu o równanie reakcji.

Podstawowe pojęcia używane w analizie miareczkowej:

Miano roztworu - jest to liczba gramów substancji rozpuszczonej, znajdująca się w 1 ml roztworu lub liczba gramów substancji oznaczanej reagująca z 1 ml danego roztworu mianowanego. Jednostka miana to g/ml.

Roztwór mianowany - roztwór o dokładnie znanym stężeniu.

Titrant - roztwór miareczkujący o dokładnie znanym stężeniu.

Punkt równoważnikowy (PR, punkt nasycenia równoważnikowego) – punkt miareczkowania, w którym została doprowadzona taka ilość titranta, która jest równoważna chemicznie ilości substancji oznaczanej.

Punkt końcowy miareczkowania (PK) - punkt, w którym za pomocą metod instrumentalnych lub zmiany barwy wskaźnika można zaobserwować punkt równoważnikowy (koniec miareczkowania). Punkt końcowy powinien pokrywać się z punktem równoważnikowym.

Błąd miareczkowania - różnica między punktem końcowym a punktem równoważnikowym. Powinno się tak dobrać wskaźnik lub metodę instrumentalną, by błąd miareczkowania był nie większy niż 0,05-0,1 %. W przypadku, gdy PK znajduje się za PR, otrzymujemy za duże wyniki (błąd dodatni), w przeciwnym przypadku wyniki są za małe (błąd ujemny).

Indykator – wskaźnik.

Krzywa miareczkowania – graficzny sposób przedstawienia przebiegu procesu miareczkowania. W układzie współrzędnych na osi odciętych przedstawia się objętość titranta (ml) lub % zmiareczkowania, natomiast na osi rzędnych wartości liczbowe parametru odpowiadającego stężeniu substancji oznaczanej.

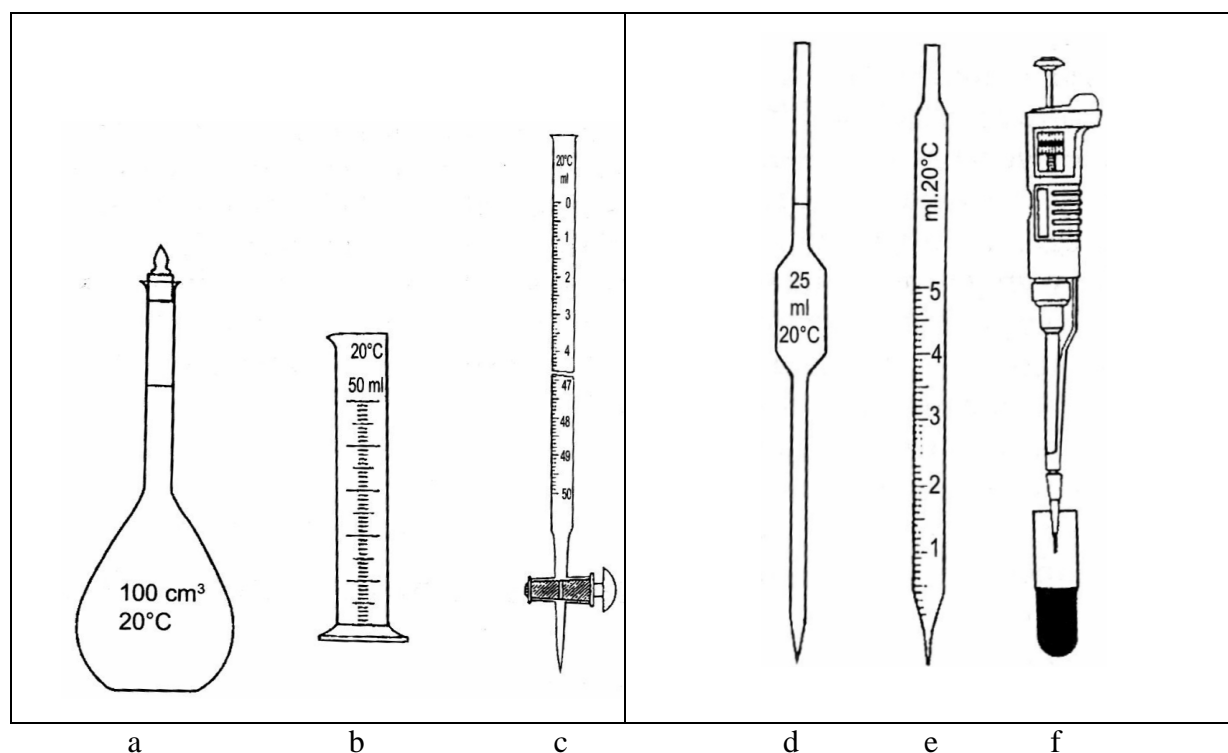
Procent zmiareczkowania – jest to stosunek ilości substancji miareczkowanej, która przereagowała z titrantem do całkowitej początkowej ilości tej substancji, wyrażony w %.

Skok miareczkowania – gwałtowna zmiana w pobliżu punktu równoważnikowego, spowodowana dodaniem jednej kropli roztworu miareczkującego.

Podczas procesu miareczkowania powinny zostać spełnione cztery podstawowe warunki:

- o po dodaniu każdej porcji odczynnika reakcja powinna przebiegać z dużą szybkością;
- o reakcja powinna przebiegać stechiometrycznie, zgodnie z równaniem reakcji;
- o poza substancją oznaczaną, żadna inna znajdująca się w roztworze nie powinna reagować z odczynnikiem miareczkującym;
- o należy dobrać odpowiedni wskaźnik lub metodę instrumentalną, by koniec miareczkowania był wyraźnie widoczny.

Podstawową jednostką miary i objętości jest liter = 1 l. Podczas analizy miareczkowej objętości roztworów wyraża się częściej w mililitrach ($1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ l}$) lub mikrolitrach ($1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ l}$). W celu dokładnego zmierzenia objętości cieczy używa się szklanych naczyń miarowych.



Rys. 1. Podstawowe naczynia miarowe stosowane w analizie miareczkowej: a) kolba, b) cylinder, c) biureta, d) pipeta pełna jednomiarowa, e) pipeta miarowa z podziałką, f) pipeta automatyczna (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Pojemność naczyń miarowych mierzy się w temperaturze wzorcowej $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zmiana temperatury związana jest z rozszerzalnością szkła). W związku z powyższym szkła miarowego nie wolno suszyć w temperaturze wyższej niż $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bardzo istotną czynnością jest wyznaczenie współmierności kolby z pipetą. Współmierność danej kolby (w tym doświadczeniu o pojemności 250 ml) do pipety (o poj. 20 ml), tj. dokładny stosunek objętości kolby do pipety, wyznacza się metodą wagową. W tym

celu suche, zamknięte naczynko wagowe o odpowiedniej wielkości waży się na wadze analitycznej, następnie do naczynka odmierza się pipetą wodę destylowaną, która stała w pokoju dłużej czas i waży szczelnie zamknięte naczynko z wodą. Odmierzanie wody pipetą należy przeprowadzić następująco: trzymając górny koniec pipety dużym i średnim palcem, napełnić pipetę wodą za pomocą ust lub gruszki do około 1/5 jej pojemności. Następnie zamknąć jej górny otwór palcem wskazującym i zmieniając położenie pipety na poziome, opłukać dokładnie całą jej wewnętrzną powierzchnię wodą, którą następnie należy wylać. Czynność tę powtórzyć 2-3-krotnie. Następnie napełnić pipetę nieco powyżej kreski i szybko zamknąć palcem wskazującym. Pipetę wyjąć z wody, osuszyć z zewnątrz kawałkiem bibuły. Trzymając pipetę pionowo, lekko odchylając palec wskazujący, nadmiar wody spuścić kroplami z pipety aż do chwili, gdy dolny menisk wody zatrzyma się na kresce. Przy ustalaniu położenia dolnego menisku na kresce pipety należy „ustawić” oko na wysokości kreski. Następnie, dotykając końcem pipety suchej ścianki naczynia, z którego pobierało się wodę, usunąć pozostałą kroplę lub jej część. Pipetę przenieść nad naczynko wagowe i trzymając ją lekko pochyloną, dotknąć do ścianki naczynka poprzez odchylenie palca wskazującego, spowodować swobodny wypływ wody. Gdy woda wypłynie, utrzymać pipetę w tej samej pozycji przez 15 s (dotykając ścianki naczynia). Następnie wyjąć pipetę. W zwężeniu na końcu pipety pozostaje kropla, której nie wolno wytrząsać i wydmuchiwać z pipety, jak również dotykać końcem pipety wody w naczynku wagowym.

Na wadze technicznej zważyć suchą kolbę miarową. Następnie kolbę napełnić wodą destylowaną i zważyć na wadze technicznej.

Stosunek masy wody w kolbie i pipecie wyznacza współmierność kolby z pipetą.

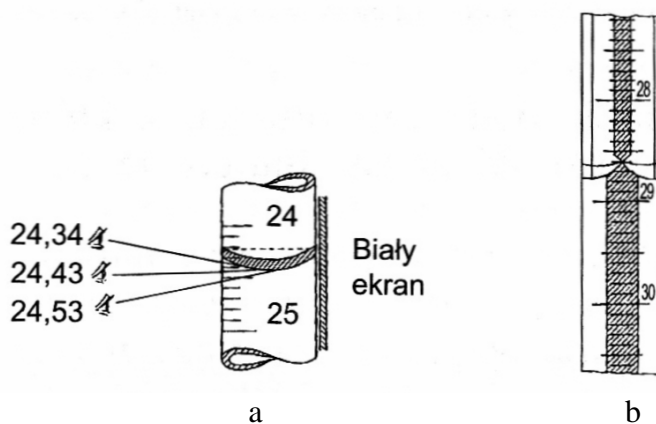
Pomiar współmierności należy powtórzyć 3 razy. Wyniki oznaczenia masy wody z pipety nie powinny się różnić między sobą więcej niż o 0,01 g, a wyniki oznaczenia masy wody z kolby miarowej nie powinny różnić się o więcej niż o 0,1 g.

Współmierność kolby z pipetą można wykonać także w inny sposób. W tym celu czystą i suchą kolbę miarową, o pojemności np. 100 ml, należy napełnić, używając pipety (np. o poj. 25 ml). Sposób postępowania przy nabieraniu cieczy jest analogiczny z opisanym dla poprzedniej metody. Po napełnieniu pipety, trzymając ją cały czas pionowo, przenosi się następnie do przygotowanej wcześniej kolby miarowej i dotykając końcem do wewnętrznej ścianki, podnosi się palec wskazujący, by odetkać pipetę i umożliwić wypływ cieczy. Po napełnieniu kolby należy zaznaczyć na szyjce poziom dolnego menisku. Suszenie i napełnianie kolby trzeba powtórzyć co najmniej trzykrotnie.

Prawidłowo wyznaczona współmierność ma istotny wpływ na prawidłowy wynik analizy.

Przed przystąpieniem do miareczkowania należy dokładnie umyć i wysuszyć szkło, które będzie używane czyli: biuretę, kolby stożkowe i pipety (woda musi równomiernie spływać po ich powierzchni, nie zostawiając żadnych kropeł). Następnie trzeba za pomocą łap umocować biuretę w pozycji pionowej w statywie. Kolejnym krokiem jest sprawdzenie szczelności kranu. Gdy jest to konieczne, należy go posmarować niewielką ilością smaru do biuret (nie stosować w przypadku kranów teflonowych). Przed napełnieniem, biureta musi zostać najpierw przepłukana kilkakrotnie roztworem mianowanym. Podczas napełniania należy pamiętać, by wlać roztwór mianowany powyżej kreski, by móc przez szybkie otwarcie kurka wypchnąć powietrze z kurka i rurki znajdującej się poniżej. Należy doprowadzić poziom roztworu w biurecie do kreski zerowej i przy użyciu bibuły usunąć ewentualne krople roztworu z końca biurety.

Objętość cieczy użytą podczas miareczkowania wyznacza się na podstawie różnicy początkowego i końcowego poziomu cieczy w biurecie. Dla ułatwienia odczytu można za biuretą umieścić białą kartkę papieru. W większości przypadków odczytuje się położenie najniższej części menisku. W przypadku, gdy nie jest to możliwe (miareczkowanie KMnO_4 , I_2) odczytuje się menisk górny. Bardzo ważne jest, by podczas odczytywania nasze oko było dokładnie na poziomie menisku (Rys. 2).



Rys. 2. Odczytywanie poziomu cieczy w biurecie: a) odczyt przy różnym położeniu oka; tylko wynik 24,43 jest prawidłowy, pozostałe są nieprawidłowe (błąd paralaksy); b) biureta Schellbacha – ma wzdłuż tylnej ścianki niebieski papierek na białym tle (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Podczas miareczkowania, palcami lewej ręki otwiera się kurek biurety, a prawą miesza się roztwór miareczkowany (można użyć mieszadła magnetycznego). Wraz ze zbliżaniem się do punktu końcowego powinno się zmniejszać tempo spuszczenia roztworu z biurety (pod koniec spuszcza się po kropli). Należy przez cały czas obserwować kolbę z roztworem, a nie biuretę.

Błędy mogące się pojawić podczas wykonywania analizy miareczkowej dzieli się na metodyczne oraz operacyjne. Do pierwszej grupy, czyli błędów metodycznych zaliczyć

możemy błąd miareczkowania związany z doбором wskaźnika (błąd ujemny i dodatni). Błędy operacyjne w większości przypadków są spowodowane przez niedokładną pracę osoby wykonującej analizę (niedostateczne wymieszanie roztworów, niedokładne wyznaczenie współmierności kolby z pipetą, niedokładne odczyty objętości roztworu, za szybkie miareczkowanie, niedbale umyte szkło).

2. Podział metod miareczkowania

2.1. Podział według typu reakcji zachodzącej pomiędzy substancją oznaczaną a titrantem

- **Alkacymetria** – opiera się o reakcje kwas-zasada. Wyróżnia się dwa działy:
 - **Alkalimetria** – miareczkowanie wykonuje się mianowanym roztworem zasady;
 - **Acydymetria** – do miareczkowania używa się mianowanego roztworu kwasu.
- **Redoksymetria** – podstawą oznaczeń wykonywanych tą metodą są reakcje utleniania i redukcji. Obejmuje dwa działy:
 - **Oksydymetria** – do miareczkowania wykorzystuje się roztwory utleniaczy. W zależności od związku użytego jako titranta wyróżnić możemy kilka metod:
 - **manganometria** - utleniacz KMnO_4
 - **cerometria** - utleniacz $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
 - **chromianometria** - utleniacz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lub K_2CrO_4
 - **bromianometria** - utleniacz KBrO_3
 - **Reduktometria** – miareczkowanie wykonuje się mianowanym roztworem reduktora. W tym przypadku również od nazwy roztworu mianowanego powstały nazwy poszczególnych metod zaliczanych do reduktometrii:
 - **ferrometria** - reduktor FeSO_4
 - **tytanometria** - reduktor TiCl_3
 - **askorbinometria** – kwas askorbinowy (witamina C).
 - **h) Jodometria** jest metodą miareczkową znajdującą się na pograniczu oksydymetrii (miareczkowanie roztworem jodu lub KIO_3) i reduktometrii (miareczkowanie wydzielonego jodu roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- **Metoda wytrąceniowa** – polega na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów.
 - **argentometria** - AgNO_3
 - **merkurometria** - $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
- **Kompleksometria** – polega na tworzeniu rozpuszczalnych i trwałych (słabo zdysocjowanych)

związków kompleksowych. Do kompleksometrii należą:

- **Kompleksonometria** – jako titrantów używa się roztworów kompleksonów tworzących z metalem kompleksy chelatowe.
- **Miareczkowanie kompleksometryczne** – w jego wyniku powstają proste związki kompleksowe a nie kompleksy chelatowe.

2.2. Podział w zależności od sposobu prowadzenia oznaczenia miareczkowego

- **Miareczkowanie bezpośrednie** – polega na wykorzystaniu do miareczkowania tylko jednego roztworu titranta, który bezpośrednio reaguje z substancją oznaczaną.
- **Miareczkowanie pośrednie** – podczas miareczkowania oznaczana substancja nie reaguje w sposób bezpośredni z roztworem miareczkującym a np. z inną substancją, którą się miareczkuje. Metodę tę możemy podzielić na:
 - **miareczkowanie odwrotne** – wymaga przygotowania dwóch roztworów mianowanych. Najpierw dodajemy w nadmiarze roztwór substancji reagującej z substancją oznaczaną, a w dalszej kolejności nadmiar miareczkuje się drugim roztworem mianowanym.
 - **miareczkowanie podstawieniowe (substytucyjne)** – nie miareczkuje się oznaczanego składnika, ale jego podstawnik, który może być produktem reakcji oznaczanego składnika z odpowiednim odczynnikiem.

2.3. Podział według sposobu wyznaczania punktu końcowego

- **Metody wizualne** - wyraźnie zauważalna zmiana barwy roztworu w wyniku zmiany barwy wskaźnika, utworzenia barwnego produktu przez nadmiar titrantu, bądź pojawienia się nadmiaru barwnego titranta.
- **Metody instrumentalne** – polegają na pomiarze zmian właściwości fizycznych lub fizykochemicznych roztworu (np. miareczkowanie potencjometryczne, konduktometryczne, spektrofotometryczne).

3. Opis metod miareczkowania

3.1. Miareczkowanie alkacymetryczne

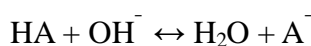
Podstawą alkacymetrii są reakcje kwas-zasada. Podczas miareczkowania następuje ciągła zmiana stężenia jonów hydroniowych $[H_3O^+]$ czyli pH roztworu.

Punkt końcowy możemy wyznaczać zarówno wizualnie (zmiana barwy wywołana obecnością wskaźnika) jak i metodami instrumentalnymi (np. potencjometrycznie lub konduktometrycznie). Możliwych jest kilka przypadków miareczkowania alkalimetrycznego (kwas oznaczamy mianowanym roztworem zasady):

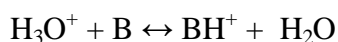
- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą



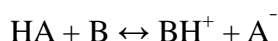
- miareczkowanie słabego kwasu (w tym kwasów wieloprotonowych) mocną zasadą



- miareczkowanie mocnego kwasu słabą zasadą



- miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą



Podobnie jest w przypadku miareczkowania acydymetrycznego (zasadę oznaczamy mianowanym roztworem kwasu):

- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem
- miareczkowanie słabej zasady (w tym zasad wielowodorotlenkowych) mocnym kwasem
- miareczkowanie mocnej zasady słabym kwasem
- miareczkowanie słabej zasady słabym kwasem.

Najistotniejsze są miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą, mocnej zasady mocnym kwasem, słabego kwasu mocną zasadą i słabej zasady mocnym kwasem.

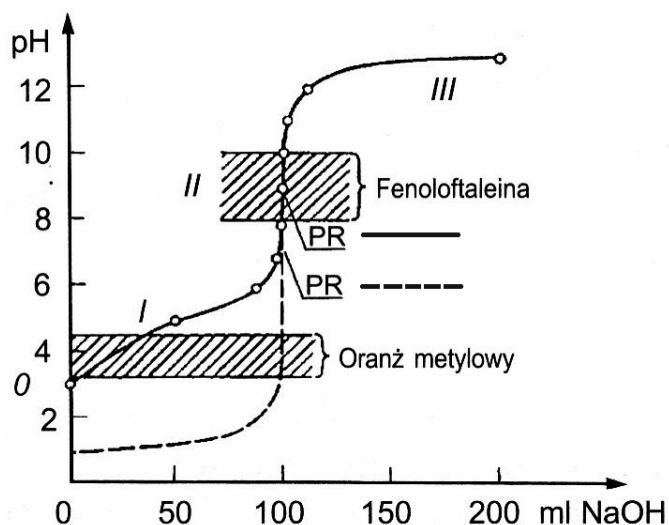
3.1.1. Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą

Jednym z najprostszych przykładów jest miareczkowanie 0,1 mol/l roztworu HCl (100 ml) za pomocą 0,1 mol/l roztworu NaOH.



W punkcie „0” miareczkowania mamy tylko roztwór kwasu solnego, który jest całkowicie zdysocjowany (mocny kwas).

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$$



Rys. 3. Krzywe miareczkowania: linia ciągła – słabego kwasu mocną zasadą; linia przerywana – mocnego kwasu mocną zasadą (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-w 2000)

Przed PR (I etap) stężenia jonów hydroniowych maleje w miarę dodawania titranta (łączą się z OH^-). Wartość pH rośnie powoli. Obliczmy przykładowo wartość pH po dodaniu 50 ml roztworu NaOH.

$$c_1 : c_2 = V_1 : V_2$$

$$c_1 = 0,1 \text{ mol/l}; V_1 = 50 \text{ ml}; V_2 = 150 \text{ ml}$$

$$c_2 = 0,033 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,033 = 1,48$$

W pobliżu PR następuje gwałtowny wzrost pH. W punkcie równoważnikowym (II etap miareczkowania) dla obliczenia pH korzystamy z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

w PR $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$$

$$\text{pH} = 7$$

Tab. 1. Obliczanie punktów krzywej miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą - 100 ml 0,1 mol/l HCl miareczkowany 0,1 mol/l NaOH; V_k^0 - początkowa objętość kwasu (ml); V_z - objętość zasady (ml); c_z - stężenie zasady (mol/l); c_k - stężenie kwasu (mol/l) (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Etap miareczkowania	Ilość ml dodanego NaOH	Skład roztworu	Stężenie nie zobojętnionego HCl [mol l ⁻¹]	Obliczenie pH roztworu	pH
0	0,0	HCl	0,1	$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_{\text{HCl}}$	1,00
I	10,0 50,0 90,0 99,0 99,9	HCl, NaCl	$c_{\text{HCl}} = \frac{c_z \cdot V_k^0 - c_z \cdot V}{V_k^0 + V_z}$ $8,2 \cdot 10^{-2}$ $3,4 \cdot 10^{-2}$ $5,3 \cdot 10^{-3}$ $5,0 \cdot 10^{-4}$ $5,0 \cdot 10^{-5}$	$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_{\text{HCl}}$	1,08 1,48 2,27 3,30 4,31
II (PR)	100,0	NaCl		$\text{pH} = -\lg \sqrt{10^{-14}}$	7,00
III	100,1 101,0	NaOH, NaCl	Stężenie nadmiaru zasady (mol l ⁻¹) $c_z = [\text{OH}^-] = \frac{c_z \cdot V_z - c_k \cdot V_k^0}{V_k^0 + V_z}$ $5,0 \cdot 10^{-5}$ $5,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 + \lg c_z$	9,70 10,70

Za punktem równoważnikowym (III etap miareczkowania) mamy nadmiar jonów OH^- . Dla obliczenia wartości pH ponownie korzystamy z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -14 - \lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

np. po dodaniu 101 ml roztworu NaOH (Tab. 1):

$$c_1 = 0,1 \text{ mol/l NaOH}; V_1 = 1 \text{ ml}; V_2 = 201 \text{ ml}$$

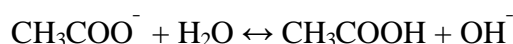
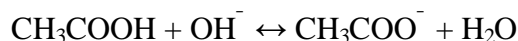
$$c_2 = 0,00049 \text{ mol/l NaOH}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 0,00049 = 10,7$$

W analogiczny sposób wyznacza się punkty na krzywej miareczkowania mocnej zasady mocnym kwasem.

3.1.2. Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą

Przykładem takiego miareczkowania jest miareczkowanie kwasu octowego roztworem zasady sodowej. W miarę dodawania roztworu zasady następuje zobojętnianie roztworu, ale jest ono zakłócanie przez dysocjację tworzącej się zasady anionowej, czyli inaczej mówiąc przez hydrolizę soli słabego kwasu i mocnej zasady



Przykładowa krzywa miareczkowania przedstawiona jest na Rys. 2, a sposób obliczania poszczególnych punktów na krzywej zamieszczony jest w Tab. 2.

Tab. 2. Obliczanie punktów krzywej miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą - 100 ml 0,1 mol/l CH_3COOH miareczkowany 0,1 mol/l NaOH; V_k^0 - początkowa objętość kwasu (ml); V_z - objętość zasady (ml); c_z - stężenie zasady (mol/l); c_k - stężenie kwasu (mol/l) (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

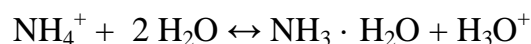
Etap miareczkowania	Ilość ml dodanego NaOH	Skład roztworu	Stężenie roztworu lub stosunek stężeń $\frac{c_s}{c_k}$ [mol l ⁻¹]	Wzór do obliczenia pH roztworu	pH
0	0,0	CH_3COOH słaby kwas	$c_k = 0,1$	$\text{pH} =$ $= \frac{1}{2} \text{p}K_k - \frac{1}{2} \lg c_k$	2,90
I	10,0 50,0 90,0 99,0 99,9	CH_3COOH CH_3COONa mieszanina buforowa	stosunek $\frac{c_s}{c_k}$ $\frac{c_z \cdot V_z}{c_k V_k^0 - c_z V_z}$	$\text{pH} =$ $= \text{p}K_k + \lg \frac{c_s}{c_k}$	3,80 4,75 5,70 6,70 7,70
II (PR)	100,0	Zasada anionowa CH_3COONa sól słabego kwasu i mocnej zasady	stężenie c_s $c_s = \frac{c_k \cdot V_k^0}{V_k^0 + V_z}$	$\text{pH} =$ $= 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_k + \lg c_s$	8,70
III	100,1 101,0	NaOH, CH_3COONa nadmiar mocnej zasady	stężenie NaOH $c_z = [\text{OH}^-] =$ $= \frac{c_z \cdot V_z - c_k \cdot V_k^0}{V_k^0 + V_z}$	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	9,70 11,70

Przed rozpoczęciem miareczkowania mamy w roztworze tylko słaby kwas i punkt „0” krzywej obliczamy, korzystając z zależności opisującej pH słabego kwasu. W I etapie miareczkowania powstaje mieszanina buforowa złożona ze słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady anionowej – jonu octanowego. W PR w roztworze będzie obecna jedynie słaba zasada sprzężona z miareczkowanym kwasem, a jej dysocjacja powoduje, że odczyn roztworu będzie

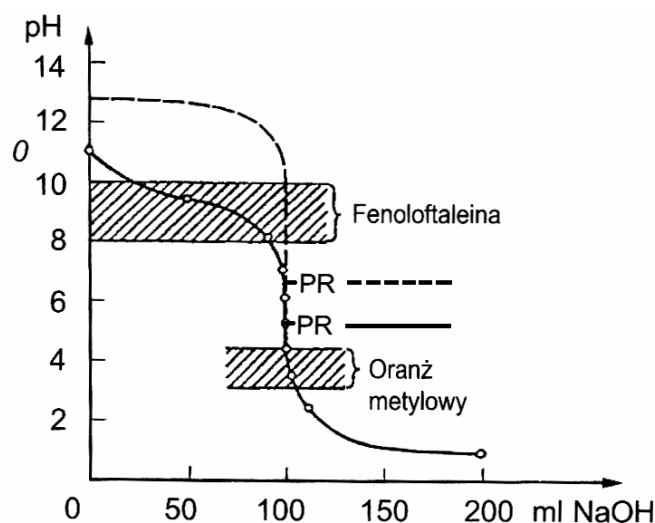
zasadowy. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego o pH roztworu decyduje jedynie nadmiar dodanej mocnej zasady. Jak widać na Rys. 3, skok miareczkowania w przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą jest zdecydowanie większy niż, gdy miareczkuje się słaby kwas mocną zasadą.

3.1.3. Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

W przypadku miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem, podobnie jak w przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą, równoległe z reakcją zobojętniania przebiega reakcja dysocjacji, ale tym razem powstającego kwasu kationowego. Przykładem takiego miareczkowania może być miareczkowanie roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ roztworem kwasu solnego.



Przebieg krzywej miareczkowania przedstawia Rys. 4, a sposób obliczania punktów krzywej miareczkowania jest zamieszczony w Tab. 3.



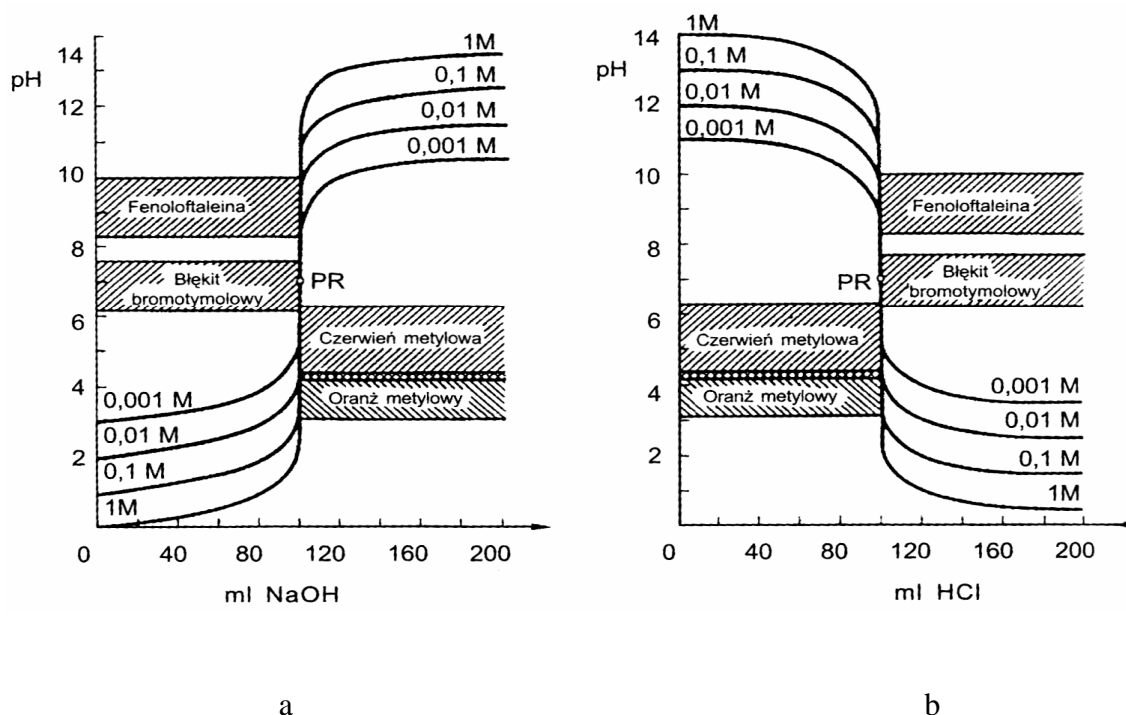
Rys. 4. Krzywe miareczkowania: linia ciągła – słabej zasady mocnym kwasem; linia przerywana – mocnej zasady mocnym kwasem (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2000)

Pierwszy punkt krzywej miareczkowania („0”) wyznaczamy z zależności opisującej pH słabej zasady. Od momentu dodania pierwszej porcji titranta aż do osiągnięcia PR, w roztworze znajduje się bufor złożony ze słabej zasady i soli tej zasady z mocnym kwasem (kwas kationowy). Sposób obliczania zarówno zasady jak i powstającego kwasu kationowego jest taki sam, jak w opisanym wyżej przypadku miareczkowania kwasu octowego zasadą sodową

(Tab. 3). W punkcie równoważnikowym w roztworze znajduje się sprzężony z miareczkowaną zasadą słaby kwas, którego dysocjacja decyduje o kwasowym odczynie roztworu. Kiedy znajdujemy się za punktem równoważnikowym, w roztworze obecny jest nadmiar mocnego kwasu cofający dysocjację kwasu kationowego. Obliczeń pH roztworu dokonuje się w taki sam sposób, jak w przypadku miareczkowania mocnej zasady mocnym kwasem.

Tab. 3. Obliczanie punktów krzywej miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem - 100 ml 0,1 mol/l $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ miareczkowany 0,1 mol/l HCl; V_z^0 - początkowa objętość zasady (ml); V_k - objętość kwasu (ml); c_z - stężenie zasady (mol/l); c_k - stężenie kwasu (mol/l) (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Etap miareczkowania	Ilość ml dodanego HCl	Skład roztworu	Stężenie roztworu lub stosunek stężeń $\frac{c_z}{c_s}$ [mol l ⁻¹]	Wzór do obliczania pH roztworu	pH
0	0,0	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ słaba zasada	$c_z = 0,1$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_z - \frac{1}{2} \lg c_z$	11,1
I	10,0 50,0 90,0 99,0 99,9	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ NH_4Cl mieszanka buforowa	stosunek $\frac{c_z}{c_s}$ $\frac{c_k \cdot V_k}{c_z V_z^0 - c_k V_k}$	$\text{pH} =$ $= 14 - \text{p}K_z + \lg \frac{c_z}{c_s}$	9,42 9,20 8,20 7,20 6,20
II (PR)	100,0	kwas kationowy NH_4Cl sól mocnego kwasu i słabej zasady	stężenie c_s $c_s = \frac{c_z \cdot V_z^0}{V_z^0 + V_k}$	$\text{pH} =$ $= 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_z + \lg c_s$	5,30
III	100,1 101,0	HCl NH_4Cl nadmiar mocnego kwasu	stężenie HCl $c_k = [\text{H}_3\text{O}^+] =$ $= \frac{c_k \cdot V_k - c_z \cdot V_z^0}{V_z^0 + V_k}$	$\text{pH} =$ $= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] =$ $= -\lg c_k$	4,30 3,30



Rys. 5. Wpływ stężenia miareczkowanych mocnych kwasów (a) i zasad (b) na wielkość skoku miareczkowania oraz dobór wskaźników (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Podczas miareczkowań alkacymetrycznych, wielkość skoku miareczkowania zależy od:

- mocy kwasów i zasad – w przypadku miareczkowania mocnych kwasów i zasad jest zdecydowanie większy (pH: 3,3-10,7) niż dla słabych kwasów i zasad (pH: 7,7-9,7) – Rys. 3 i Rys. 4;
- stężenia roztworu – im wyższe stężenie tym większy skok miareczkowania (Rys. 5).

Przy doborze wskaźników, których chcemy użyć podczas miareczkowania, należy pamiętać, aby:

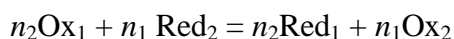
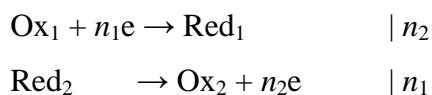
- zakres zmiany jego barwy znajdował się wewnątrz skoku miareczkowania (Tab. 4);
- punkt końcowy miareczkowania leżał możliwie najbliżej punktu równoważnikowego;
- stosować w miareczkowaniu danego roztworu badanego ten sam wskaźnik, co do nastawiania miana titranta i kończyć miareczkowanie po osiągnięciu identycznego zabarwienia.

Tab. 4. Wskaźniki alkacymetryczne (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Rodzaje miareczkowania		Skok miareczkowania	PR	Wskaźniki; zakres pH			
				Czerwień metylowa 4,4–6,3	Oranż metylowy 3,1–4,4	Fenoloftaleina 8,0–9,8	Błękit bromotymolowy 6,2–7,6
Mocny kwas – mocna zasada HCl–NaOH	o stęż. 1 mol l ⁻¹ 0,1 mol l ⁻¹	4,3–10,7 4,3–9,7	7	+	+	+	++
	o stęż. 0,001 mol l ⁻¹	5,9–7,5	7	+	–	+	++
Słaby kwas – mocna zasada CH ₃ COOH–NaOH		7,7–9,7	8,7	–	–	++	+
Słaba zasada – mocny kwas NH ₃ ·H ₂ O–HCl		6,3–4,3	5,3	++	+	–	–

3.2. Miareczkowanie redoksymetryczne

Reakcje utleniania i redukcji, będące podstawą miareczkowania redoksymetrycznego, przebiegają znacznie wolniej od reakcji jonowych (np. alkacymetria). Wymiana elektronów pomiędzy jonami przebiega w kilku etapach, a najwolniejszy z nich decyduje o szybkości całego procesu. Ogólne równanie reakcji redoks można schematycznie zapisać



Układ, w którym postać utleniona jest związana z postacią zredukowaną tylko wymianą elektronów, nazywany jest sprzężoną parą redoks (np. Fe³⁺/Fe²⁺). Krzywą miareczkowania redoksymetrycznego wykreśla się na podstawie wartości potencjałów redoks obliczonych ze wzoru Nernsta.

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}$$

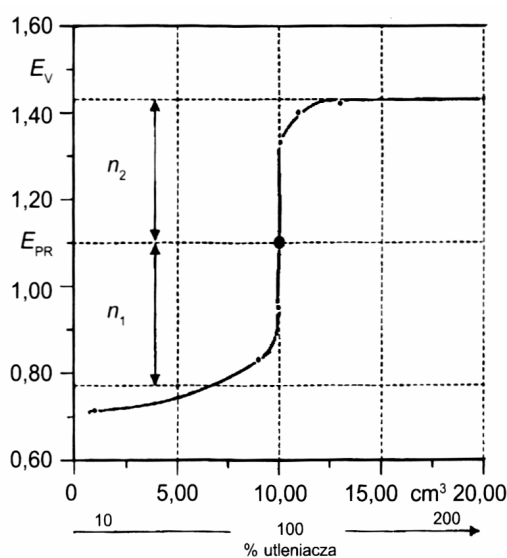
W punkcie równoważnikowym $E_{\text{PR}} = E_1 = E_2$

$$E_{\text{PR}} = \frac{E_1^0 \cdot n_1 + E_2^0 \cdot n_2}{n_1 + n_2}$$

Przykładową krzywą miareczkowania redoksymetrycznego przedstawiono na Rys. 6, a obliczenia punktów krzywej miareczkowania w Tab. 5.

Tab. 5. Miareczkowanie 10 ml 0,1 mol/l roztworu jonów Fe^{3+} roztworem 0,1 mol/l jonów Ce^{4+} w 1 mol/l HCl (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Objętość dodanego utleniacza (Ce^{4+})	Objętość nieutlenionej formy red. (Fe^{2+})	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$	E(V)	Obliczono ze wzoru
1 cm^3	9 cm^3	1/9	—	+0,714	$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} =$ $= +0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
5 cm^3	5 cm^3	5/5	—	+0,77	
9 cm^3	1 cm^3	9/1	—	+0,826	
9,9 cm^3	0,1 cm^3	9,9/0,1	—	+0,887	
9,99 cm^3	0,01 cm^3	9,99/0,01	—	+0,946	
10 cm^3	Punkt równoważnikowy			+1,11	$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}}{2} =$ $= \frac{0,77 + 1,45}{2} = +1,11 \text{ V}$
10,1 cm^3	—	—	0,1/10	+1,332	$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} =$ $= +1,45 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$
11,0 cm^3	—	—	1/10	+1,391	
13,0 cm^3	—	—	3/10	+1,42	
15,0 cm^3	—	—	5/10	+1,43	



Rys. 6. Krzywa miareczkowania jonów Fe^{2+} roztworem jonów Ce^{4+}

Zmiany zachodzące w roztworze podczas miareczkowania redoksymetrycznego można mierzyć potencjometrycznie lub, stosując barwne wskaźniki (Tab. 6). W miareczkowaniach manganometrycznych i jodometrycznych nie ma potrzeby stosowania dodatkowych wskaźników, gdyż manganian(VII) potasu i jod same odgrywają ich rolę.

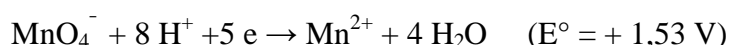
Tab. 6. Przykładowe wskaźniki redoks (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Wskaźniki	Barwa		E° przy pH = 0 (V)
	postać utleniona	postać zredukowana	
Safranina T	czerwona	bezbarwna	+ 0,24
Czerwień obojętna	czerwona	bezbarwna	+ 0,24
Monosulfonian indyga	niebieska	bezbarwna	+ 0,26
Fenosafranina	czerwona	bezbarwna	+ 0,28
Tetrasulfonian indyga	niebieska	bezbarwna	+ 0,36
Błękit metylowy	zieloniebieska	bezbarwna	+ 0,36
Błękit Nilu	niebieska	bezbarwna	+ 0,41
Benzydyna	niebieska	bezbarwna	+ 0,92
Błękit wariaminowy B	niebieska	bezbarwna	+ 0,69
Difenyłamina	fioletowa	bezbarwna	+ 0,76
Difenyłbenzydyna	fioletowa	bezbarwna	+ 0,77
Kwas difenyloaminosulfonowy	czerwonofioletowa	bezbarwna	+ 0,85
Erioglaucyna A	czerwona	zielona	+ 1,00
<i>p</i> -Etoksykryzoidyna	jasnożółta	czerwona	+ 1,00
Setoglaucyna	jasnoczerwona	żółtozielona	+ 1,06
<i>p</i> -Nitrodifenyloamina	fioletowa	bezbarwna	+ 1,06
Ferroina	jasnoniebieska	czerwona	+ 1,06 (+ 1,11)
5-Nitroferroina	jasnoniebieska	fioletowoczerwona	+ 1,25 (+ 1,31)
Kompleks dipirydyłu z rutenem	żółta	bezbarwna	+ 1,33

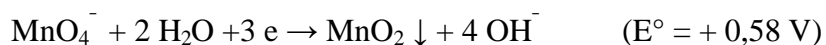
3.2.1. Miareczkowanie manganometryczne

Jako roztworu miareczkującego używa się manganianu(VII) potasu o silnie fioletowym zabarwieniu, który w zależności od środowiska reakcji (ze zmianą pH zmienia się potencjał redoks układu) ulega różnym przemianom:

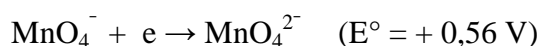
- o środowisko kwaśne - roztwór ulega odbarwieniu



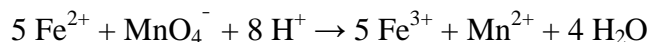
- o środowisko obojętne lub słabo zasadowe lub słabo kwasowe - wytrąca się brunatny osad MnO_2



- o środowisko mocno zasadowe - roztwór przybiera zieloną barwę



Metodą miareczkowania manganometrycznego można oznaczać żelazo w postaci jonów dwuwartościowych. Reakcję przeprowadza się w środowisku kwasu siarkowego(VI).



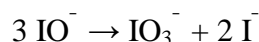
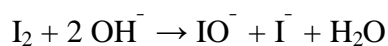
Sole żelaza(III) mają intensywną żółtą barwę, która mogłaby zakłócić obserwację końca miareczkowania, dlatego też wiąże się je w bezbarwny kompleks z kwasem fosforowym(V). Duży wpływ na błędne oznaczenie ma obecność jonów chlorkowych w roztworze, które mogą utleniać się do wolnego chloru lub nawet chloranów(I), a oznaczane jony żelaza indukują tę reakcję. Aby zapobiec takim niepożądanym reakcjom, przed rozpoczęciem miareczkowania wprowadza się mieszaninę Zimmermana i Reinhardta, w której skład wchodzi: siarczan(VI) manganu(II), kwas siarkowy(VI) i kwas fosforowy(V). Jeśli w miareczkowanym roztworze obecne są również jony Fe^{3+} , należy je zredukować do Fe^{2+} . W tym celu jako reduktorów używa się: chlorek cyny(II), siarkowódór, kwas siarkowy(VI) lub niektóre metale (Zn, Cd, Al. – często w postaci amalgamatów).

3.2.2. Miareczkowanie jodometryczne

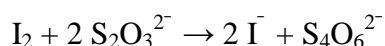
Podstawą wszystkich oznaczeń jodometrycznych jest odwracalna reakcja



Miareczkowanie jodometryczne przeprowadza się w środowisku kwaśnym, ponieważ potencjał układu $\text{I}_2/2 \text{I}^-$ nie zależy od stężenia jonów wodorowych w zakresie do pH. W roztworach bardziej alkalicznych, potencjał ten maleje na skutek reakcji



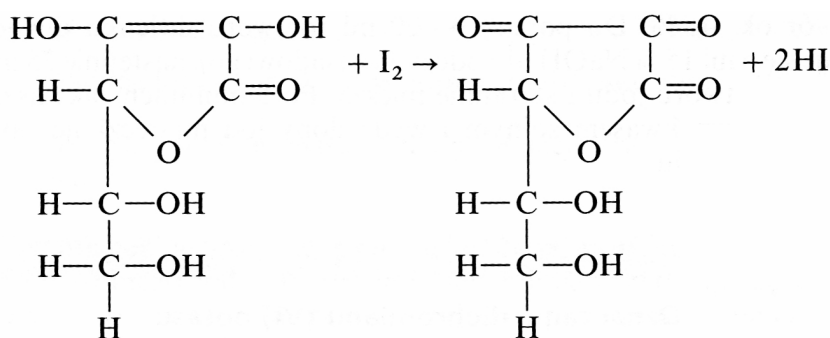
Jodometria jest jedną z najważniejszych metod analizy miareczkowej. W zależności od wartości potencjału utleniającego substancji oznaczanych można podzielić ją na dwie grupy. Substancje, których potencjały utleniające są niższe od potencjału $\text{I}_2/2 \text{I}^-$, można miareczkować bezpośrednio mianowanym roztworem jodu (siarczki, siarczany(IV), arsen(III), cyna(II), tiosiarczany). Substancje o wyższym potencjale utleniającym niż potencjał układu $\text{I}_2/2 \text{I}^-$ utleniają jony jodkowe do jodu, który następnie miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.



W taki pośredni sposób oznacza się liczne substancje utleniające (bromiany, jodany, manganiany(VII), chlor, cer(IV), miedź(II), żelazo(III)).

Wskaźnikiem używanym w oznaczeniach jodometrycznych jest zawiesina skrobi, która tworzy z jodem połączenie o charakterze addycyjnym o intensywnym niebieskim zabarwieniu.

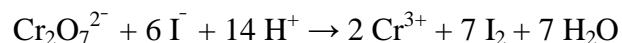
Przykładem bezpośredniego miareczkowania metodą jodometryczną jest oznaczanie kwasu askorbinowego (witaminy C). Kwas ten ma właściwości redukujące i utlenia się pod wpływem jodu do kwasu dehydroaskorbinowego.



KWAS ASKORBINOWY
(postać zredukowana)

KWAS DEHYDROASKORBINOWY
(postać utleniona)

Jodometryczne oznaczanie dichromianu(VI) potasu w środowisku kwaśnym jest przykładem miareczkowania pośredniego. Roztwór dichromianu(VI) potasu zakwasza się kwasem siarkowym(VI), a następnie miareczkuje roztworem KI.



Wydzielony jod miareczkuje się następnie tiosiarczanem(VI) sodu, dodając pod koniec miareczkowania wskaźnika skrobiowego. Moment, w którym zanika barwa niebieska, a pojawia się barwa żółtozielona lub fioletowa kompleksów Cr(III), oznacza punkt końcowy miareczkowania

3.3. Miareczkowanie wytrąceniowe

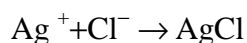
Miareczkowa analiza **wytrąceniowa** polega na wydzieleniu oznaczanej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu o ściśle określonym składzie, powstającego szybko i łatwo opadającego na dno naczynia przy użyciu mianowanego roztworu odpowiedniej substancji. Ilość oznaczanego składnika oblicza się na podstawie objętości zużytego roztworu mianowanego. W celu stwierdzenia końca miareczkowania, tj. momentu, gdy miareczkowany roztwór praktycznie nie zawiera już oznaczanego składnika, obserwuje się, czy dodana kropla odczynnika wytrąca jeszcze nową porcję osadu, bądź też - i to najczęściej

– stosuje się odpowiedni wskaźnik, właściwy dla danego oznaczenia.

Metodą strąceniową, oprócz oznaczania jonów chlorkowych, mającą największe znaczenie praktyczne, oznaczamy jony Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , PO_4^{3-} i Ag^+ . Ponadto oprócz soli srebrowych do miareczkowania stosuje się inne sole tworzące osady np. azotan(V) rtęci(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (merkurometria).

Decydującą rolę w tym typie oznaczeń odgrywa rozpuszczalność tworzącego się osadu. Jednak podczas, gdy w analizie wagowej można zmniejszyć rozpuszczalność osadu (a więc i ilość oznaczanej substancji pozostałej w roztworze) przez dodanie nadmiaru odczynnika wytrącającego, w miareczkowej analizie wytrąceniowej ilość wprowadzonego odczynnika musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego. Z tego powodu do oznaczeń wytrąceniowych mogą znaleźć zastosowanie tylko takie reakcje, w których tworzą się osady praktycznie nierozpuszczalne.

Miareczkowej analizie wytrąceniowej nie można podzielić na grupy tak, jak alkacymetrii lub redoksymetrii. Większość oznaczeń musi być traktowanych oddzielnie. Stosunkowo największą grupę stanowią oznaczenia argentometryczne, polegające na tworzeniu się trudno rozpuszczalnych soli srebra, np. AgCl , AgI , AgSCN . Ponieważ stosuje się tutaj mianowany roztwór AgNO_3 , stąd nazwa **argentometria** (łac. *argentum* – srebro). Oznaczając zawartość jonów chlorkowych powyższą metodą, korzystamy z równania reakcji:

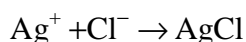


Podczas miareczkowania jonów Cl^- roztworem AgNO_3 tworzy się prawie nierozpuszczalny osad chlorku srebrowego. W ten sposób jony Cl^- są usuwane ze środowiska reakcji razem z dodawanymi jonami srebrowymi. Pod koniec miareczkowania osad przestaje się wytrącać i pojawia się nadmiar jonów srebrowych, który można wykryć w różny sposób. Jednak schemat ten komplikuje się szeregiem procesów, z których najważniejszymi są :

- odwracalność reakcji;
- tworzenie się roztworów koloidalnych;
- zanieczyszczenie osadów wskutek adsorpcji.

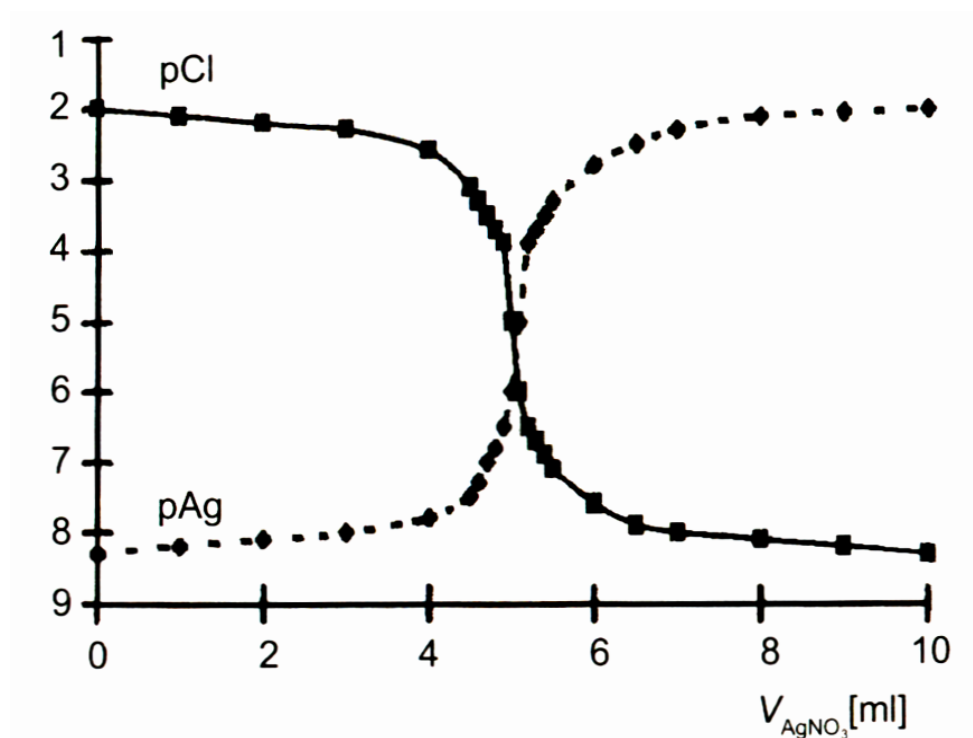
Wszystkie te zjawiska należy uwzględnić podczas określania punktu równoważnikowego.

Łączenie się jonów z wytworzeniem osadu jest w pewnym bardzo nieznacznym stopniu odwracalne. Otrzymywany osad pozostaje w stanie równowagi ze swoimi jonami w roztworze. Jako przykład zostanie dokładnie omówiona krzywa miareczkowania chlorków azotanem(V) srebra(I) metodą Mohra.



Krzywa miareczkowa reakcji wytrąceniowej przedstawia zmiany stężenia jonów miareczkowanych X, wyrażone jako pX – wykładnik stężenia danych jonów X ($pX = -\lg [X]$) w miarę dodawania roztworu mianowanego.

Na Rys.7. przedstawiona jest krzywa miareczkowania odpowiadająca reakcji wytrąceniowej miareczkowania jonów chlorkowych metodą Mohra.



Rys. 7. Krzywa reakcji wytrąceniowej miareczkowania jonów chlorkowych roztworem $AgNO_3$

Krzywa miareczkowania jonów chlorkowych roztworem $AgNO_3$ jest analogiczna do krzywych odpowiadających reakcji zobojętniania lub reakcji redoks. W miarę dodawania odczynnika wytrącającego stężenie chlorków maleje, początkowo powoli, następnie spadek pCl jest coraz szybszy i wreszcie w pobliżu PR następuje skokowa zmiana pCl . Po przejściu przez PR miareczkowania stężenie chlorków nie jest równe zero, ale przyjmuje wartości bardzo małe, wynikające z iloczynu rozpuszczalności, niemające praktycznego znaczenia. Na rys.1 linia przerywana wskazuje zmianę stężenia jonów Ag^+ , wyrażoną w jednostkach pAg . Krzywa pAg jest jakby odbiciem lustrzanym krzywej pCl , stężenie jonów Ag^+ zwiększa się odpowiednio do zmniejszania się stężeń Cl^- . W punkcie równoważności stężenia jonów Cl^- i Ag^+ są sobie równe i dlatego krzywe przecinają się.

Tab. 7. Obliczanie punktów krzywej miareczkowania wytrąceniowego, argentometrycznego (100 ml roztworu Cl^- o stężeniu 0,1 mol/l miareczkowano roztworem AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l).

Lp.	Liczba dodawanych ml AgNO_3	Etap miareczkowania	Stężenie Cl^- [mol l^{-1}]	Wzór do obliczania pCl	pCl	Uwagi
1	0	0	0,1	$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$	1	
2	50	I	0,033	$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$	1,5	} Skok miareczkowania
3	90		$5 \cdot 10^{-3}$		2,3	
4	99		$5 \cdot 10^{-4}$		3,3	
5	99,9		$5 \cdot 10^{-5}$		4,3	
6	100		II (PR)		$\sqrt{I_{\text{r}_{\text{AgCl}}}}$	
7	100,1	III	Stężenie [Ag^+] $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{pCl} = \text{p}I_{\text{r}_{\text{AgCl}}} + \lg[\text{Ag}^+]$	5,7	
8	101		$5 \cdot 10^{-4}$		6,7	
9	110		$5 \cdot 10^{-3}$		7,7	

Wykładnik stężenia jonów chlorkowych oblicza się jako ujemny logarytm ze stężenia jonów chlorkowych. Stężenie jonów chlorkowych po dodaniu 50 ml roztworu AgNO_3 (I etap miareczkowania) oblicza się, uwzględniając, że objętość roztworu po dodaniu titrantu wynosi 150 ml. W tych 150 ml roztworu znajduje się 50 ml roztworu Cl^- o stężeniu 0,1 mol/l, które nieprzereagowały z AgNO_3 . Należy więc obliczyć stężenie molowe chlorków, jakie otrzymuje się po rozcieńczeniu 50 ml roztworu Cl^- o stężeniu 0,1 mol/l do objętości 150 ml. Obliczenia prowadzi się na podstawie zależności między stężeniami

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{50}{150} = \frac{c}{0,1} \quad (4)$$

stąd $c=0.033$ mol/l

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 0.033 = 1,5 \quad (5)$$

Analogicznie oblicza się pCl dla innych punktów tego etapu miareczkowania.

W punkcie równoważności miareczkowania (PR - II etap) stężenie jonów Cl^- jest równe stężeniu jonów Ag^+ i rozpuszczalności osadu. Jeżeli przez S oznaczy się rozpuszczalność AgCl , a przez $K_{s, \text{AgCl}}$ iloczyn rozpuszczalności tej soli, to

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = S_{\text{AgCl}} \quad (6)$$

zatem

$$[\text{Cl}^-]^2 = K_{s, \text{AgCl}} \quad [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{s, \text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}}$$

$$pCl = 5$$

Stężenie jonów chlorkowych po przekroczeniu PR (III etap miareczkowania) miareczkowania oblicza się na podstawie iloczynu rozpuszczalności $AgCl$ i stężenia nadmiaru jonów Ag^+ . W obecności nadmiaru jonów Ag^+ rozpuszczalność osadu zmniejsza się

$$[Cl^-] = \frac{K_{s,AgCl}}{[Ag^+]}$$

$$pCl = pK_{s,AgCl} + \lg[Ag^+] \quad (7)$$

Stężenie jonów Ag^+ po dodaniu 101 ml roztworu $AgNO_3$ (tab.1, lp. 8) wynosi

$$\frac{201}{1} = \frac{0,1}{c} \quad c = 1 \cdot \frac{0,1}{201} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$pCl = 10 + \lg 5 \cdot 10^{-4} = 10 - 3,3 = 6,7$$

Analogicznie oblicza się pCl dla lp. 7 i 9.

Wielkość skoku miareczkowania w miareczkowaniu wytrąceniowym zależy od rozpuszczalności tworzącego się osadu. Im mniejsza jest rozpuszczalność osadu, tym większy jest skok miareczkowania. Porównanie skoku miareczkowania dla chlorków, bromków i jodków oraz wykładników iloczynów rozpuszczalności ich soli srebrowych jest następujące:

$$pK_{s,AgCl} = 10 \quad \text{skok miareczkowania } 4,3-5,7 \text{ } pCl$$

$$pK_{s,AgBr} = 12,4 \quad \text{skok miareczkowania } 4,3-8,1 \text{ } pBr$$

$$pK_{s,AgI} = 16 \quad \text{skok miareczkowania } 4,3-11,7 \text{ } pI$$

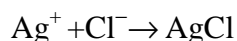
Wielkość skoku miareczkowania zależy również, podobnie jak w innych działach analizy miareczkowania, od stężenia titrantu i roztworu miareczkowanego. Powyższe dane dotyczą roztworów o stężeniach 0,1 mol/l.

Osady typu chlorku srebrowego, chociaż mają krystaliczną strukturę wewnętrzną, mają bardzo silnie rozwiniętą, a więc i bardzo aktywną powierzchnię. W przypadku szybkiego powstawania osadu można otrzymać bardzo drobne cząsteczki, **niełączące** się ze sobą i pozostające w roztworze jako micelle koloidalne. W tym przypadku ustalenie punktu końcowego miareczkowania jest dość trudne. Ponadto powoduje to **pojawienie** się drugorzędnych reakcji ubocznych oraz zanieczyszczanie się osadu podczas koagulacji, co prowadzi do błędów oznaczenia. W celu uniknięcia wszystkich tych możliwości powstawania błędów, do roztworu dodaje się jakiegokolwiek elektrolitu i energicznie wytrząsa się próbkę.

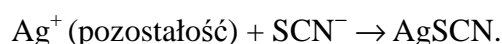
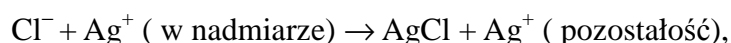
W większości przypadków otrzymujemy osady niecałkowicie czyste, lecz w mniejszym lub większym stopniu zanieczyszczone tymi solami, które są obecne w roztworze. Można to wyjaśnić zjawiskami noszącymi łączną nazwę adsorpcji. Adsorpcji ulegają

szczególnie te sole, które mają jon wspólny z osadem. Na przykład, jeżeli roztwór chlorku sodowego miareczkujemy roztworem azotanu(V) srebra(I), to tworzą się stopniowo koagulujące kłaczkę chlorku srebrowego. Na początku miareczkowania jonu chlorkowego jonem Ag^+ osad tworzy się w roztworze zawierającym w dużym nadmiarze jony Cl^- i mało jonów Ag^+ . Powstający gąbczasty osad AgCl będzie adsorbować głównie jony chlorkowe, przez co powierzchnia osadu będzie naładowana ujemnie. Okludowane przez osad jony chlorkowe nie wejdą w reakcję, przez co zużywa się mniej niż równoważną ilość azotanu srebra. Aby tego uniknąć, należy podczas miareczkowania kolbę z osadem energicznie wytrząsać. W okolicy PR miareczkowania osad koaguluje znacznie lepiej, ponieważ stężenie nadmiaru jonów Cl^- , a zatem i ich adsorpcja, zmniejsza się. Jeśli dodać nadmiar azotanu srebra, to osad będzie adsorbować jony Ag^+ , a nie jony Cl^- . Dlatego w punkcie równoważności następuje zmiana znaku ładunku powierzchni osadu z ujemnego na dodatni. Wobec większego nadmiaru jonów Ag^+ osad znów będzie trudno koagulować. Ta właściwość osadów, polegająca na adsorbowaniu rozpuszczonych soli, jest podstawą różnych oznaczeń w obecności tzw. wskaźników adsorpcyjnych.

Koniec miareczkowania wytrąceniowego stwierdza się najczęściej, stosując odpowiednie wskaźniki, które są indywidualnie dobierane do danej metody. Istnieją np. różne sposoby oznaczania punktu równoważności reakcji:



- Zaobserwowanie momentu zaprzestania tworzenia się osadu (metoda Gay-Lussaca).
- Miareczkowanie bezpośrednie z zastosowaniem chromianu potasowego (K_2CrO_4) jako wskaźnika. W obojętnym roztworze po wytrąceniu wszystkich jonów chlorkowych tworzy się ceglastoczerwony osad Ag_2CrO_4 (metoda Mohra).
- Zastosowanie wskaźników adsorpcyjnych, najczęściej fluoresceiny i eozyny (metoda Fajansa).
- Zastosowanie odmiareczkowania pozostałości odczynnika (metoda Volharda):



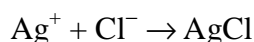
Punkt równoważności tej reakcji rozpoznaje się za pomocą wskaźnika Fe^{3+} (ałunu żelazowo-amonowego). Po całkowitym strąceniu srebra roztwór zabarwia się na kolor czerwony

wskutek tworzenia się rodunku żelazowego.

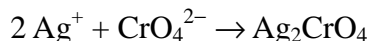
Argentometria jest działem wytrąceniowej analizy miareczkowej, w której oznaczanie substancji prowadzi się przez miareczkowanie mianowanym roztworem soli srebra, najczęściej AgNO_3 , który można przygotować następującymi sposobami:

- o przez rozpuszczenie w wodzie odważki azotanu srebra o wysokim stopniu czystości;
- o przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra (w postaci druciku) w około 30% (m/m) HNO_3 ; po rozpuszczeniu srebra roztwór odparowuje się w celu usunięcia tlenków azotu (odbarwienie roztworu);
- o miano roztworu oznacza się, stosując jako substancję wzorcową NaCl lub KCl .

Oznaczanie chlorków metodą Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu **obojętnego roztworu** chlorku mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności K_2CrO_4 jako wskaźnika. Gdy praktycznie cała obecna w roztworze ilość jonów chlorkowych Cl^- wydzieli się w postaci chlorku srebra:



nadmiar roztworu AgNO_3 powoduje wytrącenie chromianu(VI) srebra:



którego czerwonobrunatne zabarwienie wskazuje końcowy punkt miareczkowania.

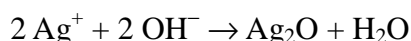
Odczyn roztworu powinien być obojętny, ponieważ w roztworze kwaśnym jony wodorowe łączą się z jonami CrO_4^{2-} , tworząc jony HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Powoduje to zmniejszenie stężenia jonów CrO_4^{2-} , a w bardziej kwaśnych roztworach osad nie wytrąca się wcale.

Ag_2CrO_4 , jako sól słabego kwasu, ulega rozpuszczeniu w kwaśnych roztworach.

W roztworach silnie zasadowych ($\text{pH} > 10,5$) następuje wytrącanie osadu Ag_2O



Metody Mohra nie można stosować do oznaczania chlorków w obecności anionów tworzących w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebra (Br^- , I^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), kationów tworzących trudno rozpuszczalne chromiany(VI) (Ba^{2+} , Pb^{2+}) oraz substancji redukujących AgNO_3 do srebra metalicznego (np. Fe^{2+}).

Metodą Mohra można oznaczać bromki. Nie można jednak oznaczać jodków i

tiocyjanianów, gdyż jodek i tiocyjanian srebra silnie adsorbują jony chromianowe, przez co punkt równoważności nie jest wyraźny. Metodę tę można stosować do oznaczania srebra przez dodanie nadmiaru mianowanego roztworu NaCl, który odmiareczkuje się roztworem AgNO_3 .

Zawartość chlorków w próbce oblicza się na podstawie wzoru :

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \cdot 35,45 \cdot W \quad (8)$$

gdzie: c_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu AgNO_3 ;

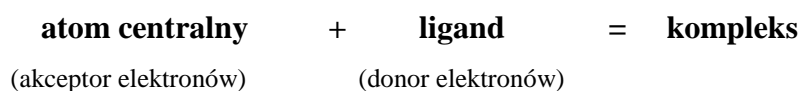
V_{AgNO_3} - liczba ml roztworu AgNO_3 zużyta na zmiareczkowanie;

W- współmierność kolby miarowej z pipetą.

3.4. Miareczkowanie kompleksometryczne

Kompleksometrią nazywa się dział analizy miareczkowej, w którym oznacza się substancje za pomocą miareczkowania, w czasie którego następuje utworzenie rozpuszczalnych i słabo zdysocjowanych kompleksów. W zależności od rodzaju tworzącego się kompleksu, miareczkowania kompleksometryczne można podzielić na takie, w których tworzą się kompleksy niechelatowe jednomiejscowe (kompleksy utworzone przez ligandy jednofunkcyjne) i kompleksy chelatowe, tworzone przez ligandy wielofunkcyjne (wielokleszczowe). W tym drugim przypadku IUPAC zaleca określenie: miareczkowanie chelatometryczne.

Kompleks zbudowany jest z dwóch zasadniczych składników: atomu centralnego i ligandów. Atom centralny jest akceptorem, a ligand - donorem elektronów. Tworzenie kompleksu można przedstawić ogólnym równaniem:



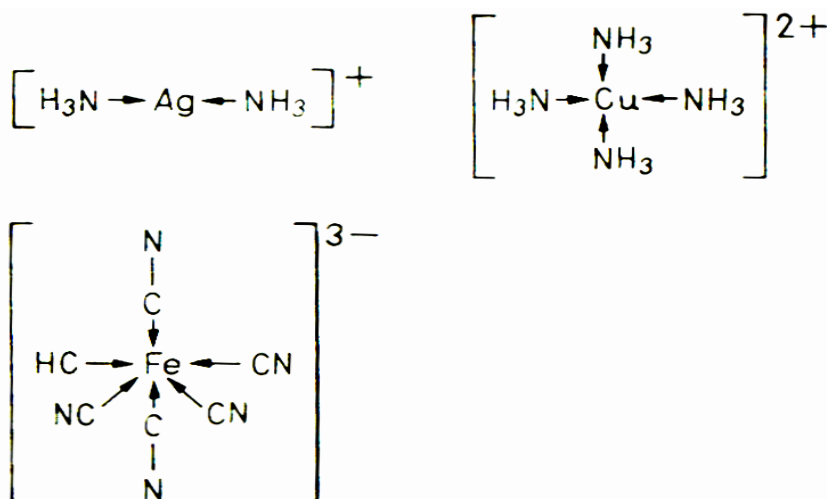
Cechą charakterystyczną kompleksów są wiązania koordynacyjne, w których wiążąca para elektronowa pochodzi od ligandu.

Atomem centralnym nazywa się atom lub jon będący ośrodkiem koordynacji. Najczęściej jest to jon metalu z grupy metali przejściowych. Dookoła atomu centralnego koordynowane są ligandy - jony lub cząsteczki połączone bezpośrednio wiązaniem koordynacyjnym z atomem centralnym. Atom centralny wraz z ligandami tworzy wewnętrzną strefę koordynacji, którą we wzorach umieszcza się w nawiasach kwadratowych. Zewnętrzną strefę koordynacji stanowią jony znajdujące się poza wewnętrzną strefą koordynacji,

zobojętniające ładunek jonu kompleksowego. W związku kompleksowym $K_4[Fe(CN)_6]$ wewnętrzną strefę koordynacji stanowi jon kompleksowy $[Fe(CN)_6]^{4-}$, natomiast zewnętrzną - jony K^+ . Kompleks może mieć ładunek lub być cząsteczką obojętną. Ładunek kompleksu wynika z algebraicznej sumy ładunków atomu centralnego i ligandów.

Liczba koordynacji jest to liczba wiązań koordynacyjnych utworzonych przez atom centralny, czyli liczba ligandów, które są zgrupowane w kompleksie prostym, dookoła atomu centralnego. Najczęściej liczby koordynacji wynoszą 4 i 6. Wyróżniamy liczbę koordynacji maksymalną i charakterystyczną. Maksymalna liczba koordynacji określa największą liczbę wiązań koordynacyjnych, które może utworzyć atom centralny. Charakterystyczna liczba koordynacji jest to liczba koordynacji występująca najczęściej dla danego metalu. Na ogół liczby te pokrywają się. Kompleks, w którym liczba wiązań koordynacyjnych jest równa maksymalnej liczbie koordynacji atomu centralnego, nazywa się kompleksem koordynacyjnie nasyconym. Ligandy, które zajmują jedno miejsce w wewnętrznej sferze koordynacji jonu centralnego, nazywają się ligandami jednofunkcyjnymi, a te które zajmują dwa lub więcej miejsc koordynacyjnych - ligandami wielofunkcyjnymi (wielokleszczowymi lub chelatowymi). Jedno miejsce koordynacyjne zajmują takie ligandy jak H_2O , NH_3 , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- i inne.

Kompleksy homoligandowe (utworzone przez ligandy jednofunkcyjne) nazywają się kompleksami prostymi np.

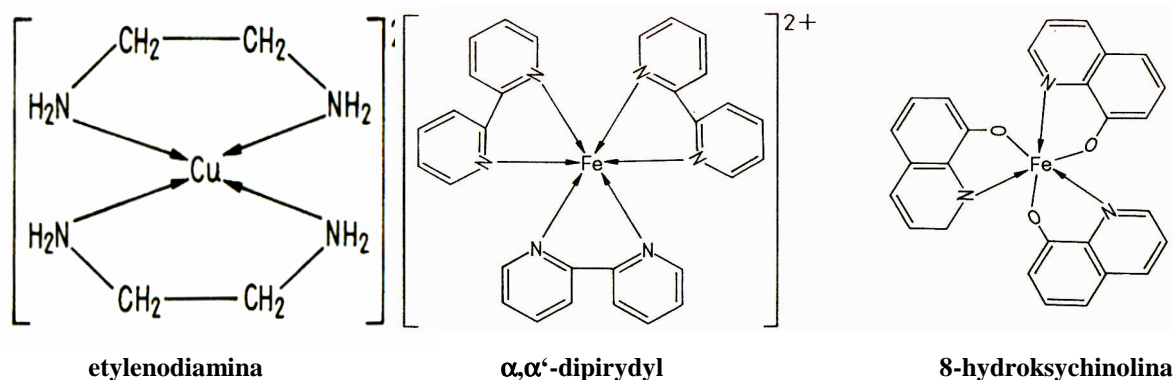


W podanych przykładach Ag^+ ma liczbę koordynacyjną 2, Cu^{2+} - 4, a Fe^{3+} - 6.

Kompleks zawierający jeden jon centralny i więcej niż jeden rodzaj ligandów nazywa się kompleksem heteroligandowym (różnoligandowym, mieszanym). Kompleks zawierający jeden rodzaj ligandów nazywa się kompleksem homoligandowym. Przykładami kompleksów

homoligandowych są wymienione wyżej kompleksy proste i kompleksy metali z kompleksonami. Przykładami kompleksów heteroligandowych są kompleksy $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{I}_2]^{2-}$ i $[\text{Bi}(\text{SCN})_3\text{Br}_3]^{3-}$.

Kompleksy chelatowe, będące podstawą kompleksometrii, tworzą ligandy wielokleszczowe (wielofunkcyjne). Przykładami ligandów wielofunkcyjnych są etylenodiamina, α, α' -dipirydyl, 8-hydroksychinolina:

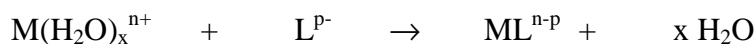


Z powyższych wzorów widać, że każda cząsteczka etylenodiaminy, oksychinoliny i oksyny zajmuje dwa miejsca koordynacyjne $\text{Cu}(\text{II})$ lub $\text{Fe}(\text{II})$. Są to więc ligandy dwukleszczowe (dwufunkcyjne, dwumiejscowe).

Utworzenie kompleksów przez ligandy wielokleszczowe jest związane z powstawaniem pierścieni. Kompleks, w którym metal wchodzi w skład pierścienia utworzonego przez koordynację ligandu wielokleszczowego, nazywa się kompleksem chelatowym. Są to więc cykliczne związki kompleksowe utworzone przez jon centralny i ligandy wielokleszczowe. Kompleksy chelatowe są trwalsze niż odpowiednie kompleksy proste, np. kompleks $\text{Cu}(\text{II})$ z etylenodiaminą jest trwalszy niż kompleks $\text{Cu}(\text{II})$ z amoniakiem. To zwiększenie trwałości nazywa się efektem chelatowania.

Czynniki wpływające na trwałość kompleksu można podzielić na wewnętrzne i zewnętrzne. Czynniki wewnętrzne zależą od właściwości jonu centralnego i ligandów. Największą zdolność do tworzenia kompleksów wykazują jony metali przejściowych. Czynniki zewnętrzne zależą od warunków prowadzenia reakcji np. temperatura i ciśnienie (w przypadku lotnych ligandów), stężenie ligandu i jonu centralnego, pH roztworu.

W roztworach wodnych metale znajdują się w postaci kompleksów, w których ligandami są cząsteczki wody:



Na podstawie prawa działania mas można napisać wzory stałych równowag takiej reakcji.

Stała równowagi tworzenia kompleksu nazywa się stałą trwałości lub stałą tworzenia:

$$\beta = \frac{[ML^{n-p}]}{[M^{n+}][L^{p-}]}$$

Im większą wartość ma stała trwałości, tym trwalszy jest dany kompleks.

Stała równowagi reakcji przeciwnej nazywa się stałą nietrwałości lub stałą dysocjacji kompleksu i wyraża się wzorem:

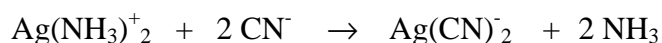
$$K = \frac{[M^{n+}][L^{p-}]}{[ML^{n-p}]}$$

$$pK = -\lg K = \lg \beta$$

Stała równowagi i stała trwałości związane są zależnością:

$$\beta = \frac{1}{K}$$

Stała trwałości jest wielkością charakterystyczną dla kompleksów, podobnie jak stała dysocjacji kwasów lub zasad. Za kompleksy trwałe uważa się te, które praktycznie nie ulegają dysocjacji w roztworze; charakteryzują się dużymi wartościami stałych trwałości ($> 10^7$). Znajomość stałych trwałości umożliwia przewidywanie kierunku reakcji ligandów i jonów centralnych. Ligand tworzący kompleks trwalszy będzie wypierał z kompleksu ligand tworzący z metalem kompleks słabszy, np. jony CN^- wypierają NH_3 z jego kompleksu z Ag^+ ($pK = 7,6$).



Po dodaniu do roztworu zawierającego $Ag(NH_3)_2^+$ roztworu CN^- , kompleks anionowy srebra przejdzie praktycznie całkowicie w kompleks $Ag(CN)_2^-$. Natomiast dodanie amoniaku do roztworu zawierającego kompleks $Ag(CN)_2^-$ nie będzie praktycznie powodowało powstawania kompleksu amminowego srebra. Reakcje wypierania (podstawiania) mają bardzo duże znaczenie w kompleksometrii, ponieważ podczas oznaczania kompleksometrycznego prowadzonego wobec wskaźników metalochromowych zachodzi wymiana ligandów.

Kompleksony, to grupa kwasów aminopolikarboksylowych, pochodnych kwasu iminodioctowego, których charakterystycznym ugrupowaniem jest atom N połączony z dwoma grupami karboksymetylowymi: $-N=(CH_2COOH)_2$. Obecnie znanych jest około 20 związków typu kompleksonów. Największe zastosowanie praktyczne zyskał komplekson I (kwas nitrylotriooctowy, $N(CH_2COOH)_3$, NTA), komplekson II (kwas etylenodiaminotetraooctowy, H_4Y , EDTA, nazwa handlowa - kwas wersenowy) i komplekson

III (sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nazwa handlowa - wersenian disodowy).

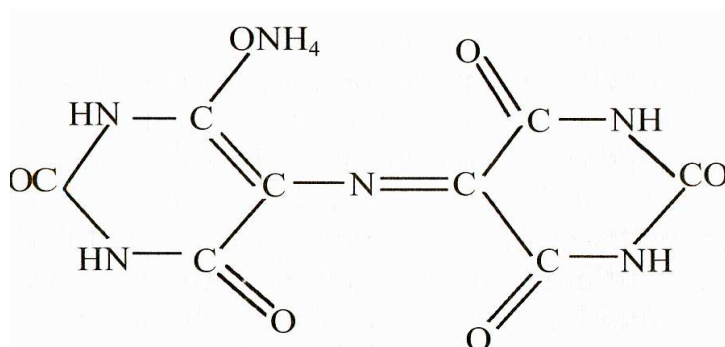
Wskaźniki stosowane w kompleksometrii można podzielić na wskaźniki redox i tzw. metalowskaźniki.

Do wskaźników redox należy przede wszystkim błękit wariaminowy i 3,3'-dimetylonafitydyna. Oznaczanie kompleksometryczne wobec wskaźników redox polega na zmianie potencjału układu na skutek związania kationu w trwały kompleks.

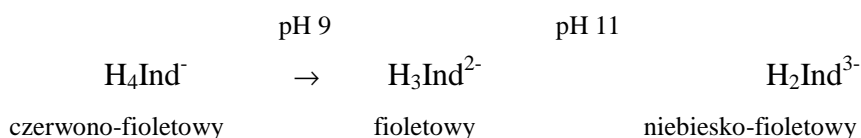
Metalowskaźniki można podzielić na trzy grupy:

- związki praktycznie bezbarwne, np. kwas salicylowy i jodek potasu; reagując z kationami tworzą barwne kompleksy,
- związki, które reagując z kationami, powodują zmętnienie lub tworzą zabarwione, nierozpuszczalne lub koloidalne laki,
- wskaźniki metalochromowe - związki organiczne zdolne do tworzenia kompleksów z metalami; reakcji towarzyszy zmiana zabarwienia (czerń eriochromowa T, kalces, mureksyd).

Mureksyd jest solą amonową kwasu purpurowego, w skrócie $\text{H}_4\text{Ind} \cdot \text{NH}_4^+$.



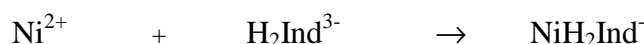
Zabarwienie mureksydu zależy od pH roztworu i spowodowane jest dysocjacją protonów z grup imidowych.



Sól ta jest najczęściej używana do oznaczeń Ni^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} w roztworze amoniakalnym i Ca^{2+} w roztworze silnie alkalicznym ($\text{pH} > 13$). Kompleksy mureksydu z nikiem i kobaltem są żółte.

Reakcje zachodzące podczas oznaczania Ni^{2+} :

- o w roztworze o $\text{pH} > 11$ reaguje głównie jon $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$



- o reakcja miareczkowania NiH_2Ind^- za pomocą EDTA:



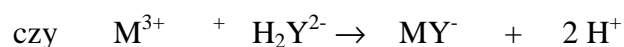
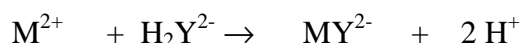
żółty

niebiesko-fioletowy

Należy podkreślić, że dany kation nie tworzy tylko jednego kompleksu ze wskaźnikiem, ale istnieją tu w równowadze trzy różniące się zabarwieniem kompleksy. Równowaga, zależnie od wartości pH , jest przesunięta w jedną lub drugą stronę.

Krzywa miareczkowania potencjometrycznego przedstawia zmianę stężenia miareczkowanych jonów metalu, wyrażonego jako wykładnik stężenia jonów metalu ($\text{pM} = -\log[\text{M}^{n+}]$) w miarę dodawania roztworu mianowanego.

Podczas miareczkowania kationu M^{n+} mianowanym roztworem wersenianu disodowego, zachodzi reakcja tworzenia się kompleksu wg schematu:



W punkcie końcowym miareczkowania stężenie kationu powinno być na tyle małe, aby można było uznać kation za zmiareczkowany ilościowo. Stężenie kationu początkowo zmniejsza się bardzo powoli, następnie spadek stężenia staje się coraz szybszy i wreszcie, w pobliżu punktu równoważnikowego, występuje gwałtowne obniżenie $[\text{M}^{n+}]$.

Wartość pM w poszczególnych punktach krzywej miareczkowania można obliczyć na podstawie następujących rozważań, (przyjmując c_M - początkowe stężenie molowe jonu metalu, c_Y - stężenie ligandu, V_o - początkowa objętość roztworu jonów metalu, V - objętość dodanego roztworu ligandu):

- w punkcie wyjściowym

$$\text{pM} = -\log c_M$$

- przed osiągnięciem punktu równoważnikowego (cała ilość doprowadzonego ligandu Y została związana w kompleks My^{n-4} zatem stężenie jonów metalu odpowiednio zmniejszyło się i wynosi:

$$[\text{M}^{n+}] = \frac{c_M(V_o - V)}{V_o + V}$$

- w punkcie równoważnikowym cała ilość metalu jest związana w kompleks, który w

bardzo niewielkim stopniu dysocjuje:



Stała trwałości β wynosi:

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

$$[M^{n+}]_{PR} = [Y^{4-}]_{PR}$$

W oparciu o oba równania wyprowadzono wzór na stężenie jonów metalu w roztworze:

$$[M^{n+}]^2 = \frac{[MY^{n-4}]}{\beta}$$

$$pM = -\log [M^{n+}]$$

- $c_{MY^{n-4}}$ jest równe całkowitemu początkowemu stężeniu c_M .
- po przekroczeniu punktu równoważnikowego, w roztworze znajduje się nadmiar ligandu Y^{4-} ; jego stężenie wynosi:

$$[Y^{4-}] = \frac{C_Y(V - V_0)}{V + V_0}$$

W tym przypadku $V > V_0$.

Stężenie ligandu MY^{n-4} może być wyrażone następująco:

$$[MY^{n-4}] = \frac{c_Y V_0}{V + V_0}$$

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \text{stąd}$$

$$pM = -\log [M^{n+}]$$

LITERATURA:

1. Lipiec T, Szmal Z, „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”, PZWŁ, W-wa (1988)
2. Cygański A, „Chemiczne metody analizy ilościowej”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, W-wa (1994)
3. pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWŁ, W-wa (2000)
4. Aleksiejewski J., Golc R., Musakin A., Analiza ilościowa, PWN, W-wa (1954)
5. Dmitrjewa A. A., Konkina N. G., Hydrologia ogólna, PWN, W-wa (1979)
6. Minczewski, Marczenko Chemia analityczna