

Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

Jodometria

14. Przygotowanie i nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ mol/l na odważki } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Tiosiarczan sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ można otrzymać w stanie bardzo czystym, jednak zawartość wody krystalizacyjnej w cząsteczce może ulegać zmianom. Nie można więc przygotować roztworu mianowanego z odważki tiosiarczanu. Sporządza się roztwór o stężeniu przybliżonym, którego miano ustala się następnie na odpowiednią substancję podstawową (I_2 , KIO_3 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

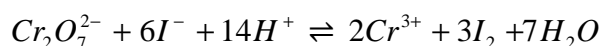
W celu przygotowania 1 litra roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu około 0,1 mol/l należy odważyć (na wadze technicznej) około 25 g krystalicznego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (lub około 16 g soli bezwodnej) i rozpuścić w 1 litrze wody destylowanej. Trwałość roztworu można zwiększyć dodając do niego 0,1 g węglanu sodu. Miano ustala się po kilku dniach od przygotowania roztworu.

W naszym laboratorium miano roztworu tiosiarczanu sodu nastawia się na odważki czystego dichromianu(VI) potasu.

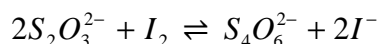
Sposób wykonania

Do trzech kolb stożkowych o pojemności 250 ml odważyć na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,1 mg) trzy odważki czystego $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rzędu 0,15 - 0,20 g. Do każdej kolby dodać około 50 ml wody, 2 g jodku potasu oraz 10 ml roztworu HCl o stężeniu 2 mol/l. Roztwór w kolbach zamieszać, przykryć szkiełkiem zegarkowym i odstawić w ciemne miejsce na około 5 minut. Następnie odmiareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu, dodając pod koniec miareczkowania około 2 ml roztworu skrobi. Zabarwienie roztworu zmienia się pod koniec miareczkowania z niebieskiego na jasnozielone.

W środowisku kwaśnym jony dichromianowe reagują z jonami jodkowymi:



wydzielając równoważną ilość jodu, który następnie odmiareczkuje się roztworem tiosiarczanu sodu:



Z reakcji dichromianu sodu z jonami jodkowymi wynika, że $\frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{1/6} = \frac{n_{\text{I}_2}}{1/2}$; z kolei

z reakcji jodu z tiosiarczanem: $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{I}_2}}{1/2}$.

Na podstawie obu reakcji można więc zapisać równanie, z którego można obliczyć stężenie nastawianego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$\frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6}M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6}M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

gdzie

$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - masa odważki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [g]

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - stężenie nastawianego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mol/l]

$v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyta na zmiareczkowanie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [l]

$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294,24$ g/mol

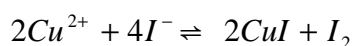
Na podstawie wyników miareczkowania trzech różnych odważek $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ otrzymuje się trzy wartości stężenia roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Jeśli błąd względny pomiędzy kolejnymi wynikami nie przekracza 0,5 %, należy obliczyć średnią arytmetyczną ze wszystkich trzech wyników, otrzymując w ten sposób ostateczne stężenie nastawianego roztworu. Jeśli jeden z wyników różni się znacząco od pozostałych, należy go odrzucić i średnie stężenie tiosiarczanu obliczyć na podstawie dwóch pozostałych. Jeśli wszystkie wyniki różnią się znacznie od siebie (błąd względny pomiędzy wynikami jest większy niż 0,5 %), należy przygotować następne odważki i miareczkować nastawianym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aż do osiągnięcia zadowalających rezultatów.

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
Na ₂ S ₂ O ₃ (stały)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
Na ₂ S ₂ O ₃ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
K ₂ Cr ₂ O ₇ (stały)	Może intensyfikować pożar; utleniacz. Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować reakcję alergiczną skóry. Wdychanie grozi śmiercią. Może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania. Może powodować wady genetyczne. Może powodować raka. Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
KI (stały)	Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy.
HCl (roztwór 2–4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

15. Oznaczanie miedzi (II)

Jodometryczne oznaczanie miedzi(II) jest przykładem miareczkowania pośredniego. Zamiast miedzi miareczkuje się jod wydzielony w ilości równoważnej ilości miedzi w badanej próbce.

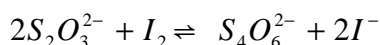
Sole dwuwartościowej miedzi w roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych utleniają jony jodkowe do wolnego jodu:



W wyniku reakcji wydziela się wolny jod i tworzy się osad jodku miedzi(I). Dzięki tworzeniu się osadu CuI możliwy jest przebieg powyższej reakcji w prawo (patrz rozdział o wpływie wytrącania osadów na potencjał redoks układu).

Ilość wydzielonego jodu jest równoważna ilości jonów Cu^{2+} : $n_{Cu} = n_{1/2 I_2}$

Wydzielony jod odmiareczkuje się tiosiarczanem sodu:



Ilość tiosiarczanu jest równoważna ilości jodu: $n_{S_2O_3^{2-}} = n_{1/2 I_2}$

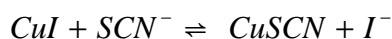
Z powyższych równań wynika, że $n_{Cu} = n_{S_2O_3^{2-}}$

Zawartość miedzi w analizowanej próbce oblicza się więc z ilości zużytego tiosiarczanu.

Reakcja jodometrycznego oznaczania miedzi (II) przebiega szybciej w środowisku kwaśnym. Optymalne pH roztworu wynosi 3,7. Zbytne zakwaszenie jest niekorzystne, gdyż zwiększa niebezpieczeństwo utlenienia jonów jodkowych tlenem z powietrza (jony Cu^{2+} katalizują tę reakcję). Z tego też powodu należy przeprowadzać miareczkowanie stosunkowo szybko.

Do zakwaszenia roztworu stosuje się kwas siarkowy. Nie należy stosować kwasu solnego, gdyż wiąże on jony Cu^{2+} w połączenia kompleksowe. Kwas azotowy jest również niedogodny, ze względu na zawarte w nim ewentualnie tlenki azotu. Jony chlorkowe i azotanowe (jeżeli są obecne) należy usunąć przez odparowanie roztworu ze stężonym kwasem siarkowym aż do pojawienia się białych dymów SO_3 .

Aby analizowana reakcja zaszła ilościowo, należy stosować duży nadmiar jodku potasu (przewyższający około 50-krotnie ilość wynikającą ze stechiometrii reakcji). Można tego uniknąć prowadząc miareczkowanie w obecności tiocyjanianu potasu. Tworzący się osad CuI zostaje w tych warunkach przeprowadzony w trudniej rozpuszczalny $CuSCN$:



Uwalniane w tej reakcji jony jodkowe mogą reagować z następnymi porcjami jonów miedzi.

Wykonanie oznaczenia

Roztwór zadania kontrolnego rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 100 ml i dobrze wymieszać. Do trzech kolbek stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu, dodać 4 - 8 ml roztworu H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/l oraz około 1,5 - 2 g stałego KI (lub 5 ml jego około 30 % roztworu).

Po dokładnym wymieszaniu miareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$. Pod koniec miareczkowania (kiedy w roztworze jest już niewiele jodu i roztwór staje się wyraźnie jaśniejszy) dodać 2 - 4 ml skrobi. Miareczkowanie zakończyć w chwili, gdy zniknie niebieska barwa związku skrobi z jodem i powstanie białoróżowy osad.

Jeżeli miareczkowanie prowadzi się w obecności tiocyjanianu potasu, do roztworu po zakwaszeniu dodaje się 12 - 15 ml 10% roztworu $KSCN$ i 2 ml 10 % roztworu KI . Dalej postępuje się zgodnie z podanym przepisem.

Zawartość miedzi (m_{Cu}) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{Cu} = c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{Cu} \cdot w \text{ [g]}$$

gdzie

$c_{Na_2S_2O_3}$ - stężenie mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$ [mol/l]

$v_{Na_2S_2O_3}$ - średnia (z trzech miareczkowanych próbek) objętość $Na_2S_2O_3$ [l]

$M_{Cu} = 63,54$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$Na_2S_2O_3$ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
KI (stały)	Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy.
H_2SO_4 (roztwór 2-4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
$Cu(NO_3)_2$ (roztwór 0,1-0,5 mol/l)	Może intensyfikować pożar; utleniacz. Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

16. Przygotowanie i nastawianie roztworu jodu o stężeniu $c_{I_2} = 0,05 \text{ mol/l}$

($c_{1/2I_2} = 0,1 \text{ mol/l}$) na mianowany roztwór tiosiarczanu sodu

Roztwór jodu przygotowuje się przez rozpuszczenie krystalicznego jodu w wodnym roztworze jodku potasu (rozpuszczalność jodu w czystej wodzie jest bardzo ograniczona).

Jeśli roztwór jodu przygotowuje się z jodu dwukrotnie sublimowanego, to można uzyskać roztwór mianowany przez rozpuszczenie dokładnej odważki preparatu sublimowanego i dopełnienie wodą w kolbie miarowej. Jeśli roztwór przygotowuje się z jodu niesublimowanego, należy przygotować roztwór o stężeniu przybliżonym i następnie ustalić jego miano.

W celu otrzymania 1 litra roztworu jodu o stężeniu około $c_{I_2} = 0,05 \text{ mol/l}$ należy rozpuścić w zlewce 20 g jodku potasowego w 5 ml wody. Następnie odważyć 6,4 g jodu krystalicznego (na wadze technicznej) i dodać do przygotowanego roztworu jodku potasowego, jednocześnie mieszając roztwór. Po ustaleniu się temperatury dopełnić wodą do litra. Tak przygotowany roztwór jodu należy przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

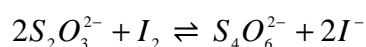
Miano roztworu jodu nastawia się najczęściej na odważki As_2O_3 lub na mianowany roztwór $Na_2S_2O_3$.

W naszym laboratorium nastawia się miano roztworu jodu na mianowany roztwór $Na_2S_2O_3$. Jest to metoda prosta i szybka: miareczkuje się dokładnie odmierzoną objętość roztworu jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika.

Sposób wykonania

Do trzech kolb stożkowych o pojemności 250 ml odmierzyć pipetą po 20 ml (lub 25 ml) roztworu jodu, którego miano ustala się. Miareczkować jod mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Przed końcem miareczkowania (kiedy w roztworze jest już niewiele jodu i roztwór staje się wyraźnie jaśniejszy) dodać około 2 ml roztworu skrobi i miareczkować do odbarwienia się roztworu.

Reakcja tiosiarczanu z jodem przebiega według równania:



Z reakcji tej wynika, że $n_{Na_2S_2O_3} = \frac{n_{I_2}}{1/2}$ i $c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3} = \frac{c_{I_2} \cdot v_{I_2}}{1/2}$

czyli

$$c_{I_2} = \frac{1/2 \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3}}{v_{I_2}}$$

gdzie

c_{I_2} - stężenie nastawianego roztworu jodu [mol/l]

v_{I_2} - objętość roztworu jodu (20 lub 25 ml) odmierzona pipetą [ml]

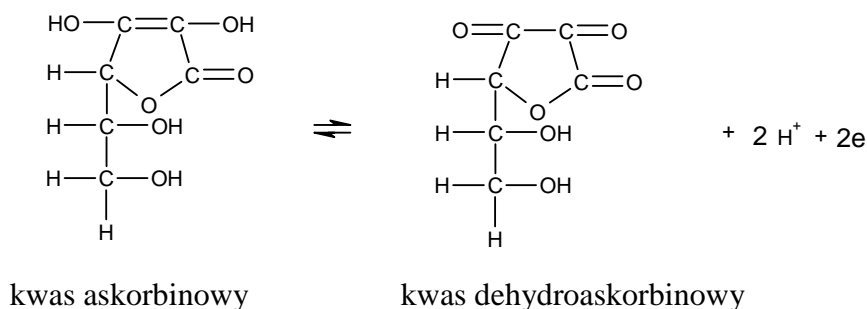
$c_{Na_2S_2O_3}$ - stężenie mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu [mol/l]

$v_{Na_2S_2O_3}$ - objętość (średnia z trzech miareczkowanych próbek) mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu [ml]

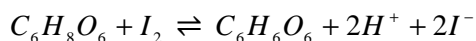
Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
Na ₂ S ₂ O ₃ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
I ₂ (stały)	Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą. Działa szkodliwie w następstwie wdychania. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
I ₂ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

17. Oznaczanie kwasu askorbinowego (witaminy C)

Kwas askorbinowy $C_6H_8O_6$ ma właściwości redukujące i utlenia się do kwasu dehydroaskorbinowego:



Utlenianie kwasu askorbinowego może zachodzić pod wpływem jodu:



Potencjał redoks układu: kwas dehydroaskorbinowy – kwas askorbinowy (przy $pH = 7$) wynosi 0,19 V i jest niższy od potencjału układu $I_2 / 2I^-$ (0,53 V). Można więc oznaczyć zawartość kwasu askorbinowego miareczkując bezpośrednio badaną próbkę mianowanym roztworem jodu wobec skrobi jako wskaźnika.

Uwaga: Mianowany roztwór kwasu askorbinowego może też służyć jako titrant do oznaczania niektórych utleniaczy, m.in. jodu, jodanów(V), bromianów(V), azotanów(V), manganianów(VII), jak również wielu związków organicznych. Miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu askorbinowego jest działem reduktometrii i nosi nazwę **askorbinometrii**. Niedogodnością tej metody jest niezbyt duża trwałość mianowanych roztworów kwasu askorbinowego.

Wykonanie oznaczenia

Roztwór zadania kontrolnego zawierający kwas askorbinowy rozcieńczyć w kolbie miarowej do objętości 100 ml i dokładnie wymieszać. Do trzech kolb stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu. Następnie dodać 5 ml 2 - molowego roztworu H_2SO_4 i podgrzać próbki do 40-50°C. Dodać 2 - 3 ml skrobi i miareczkować mianowanym roztworem jodu do pojawienia się niebieskiego zabarwienia roztworu nie znikającego podczas mieszania.

Zawartość kwasu askorbinowego w badanej próbce oblicza się następująco:

Podczas miareczkowania próbki kwasu askorbinowego roztworem jodu zachodzi reakcja:



Obie połówkowe reakcje przebiegają z udziałem 2 elektronów, można więc zapisać równanie:

$$\frac{n_{Asc}}{1/2} = \frac{n_{I_2}}{1/2} \quad \text{lub} \quad n_{Asc} = n_{I_2}$$

czyli:

$$\frac{m_{Asc}}{M_{Asc}} = c_{I_2} \cdot v_{I_2}$$

Ostatecznie więc zawartość kwasu askorbinowego (m_{Asc}) w zadaniu kontrolnym oblicza się ze wzoru:

$$m_{Asc} = c_{I_2} \cdot v_{I_2} \cdot M_{Asc} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

c_{I_2} - stężenie mianowanego roztworu jodu [mol/l]

v_{I_2} - średnia (z trzech miareczkowanych próbek) objętość roztworu jodu [l]

$M_{Asc} = 176,1$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
I_2 (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
H_2SO_4 (roztwór 2–4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
kwas askorbinowy (roztwór 0,1–0,5 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

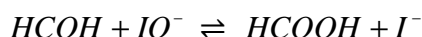
18. Oznaczanie aldehydu mrówkowego (miareczkowanie nadmiaru jodu)

Aldehyd mrówkowy (formaldehyd) utlenia się ilościowo jodem w środowisku alkalicznym do kwasu mrówkowego.

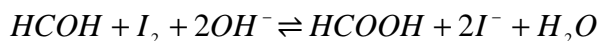
W środowisku alkalicznym powstają z jodu nietrwałe jony IO^- :



Jony IO^- są rzeczywistym czynnikiem utleniającym aldehyd mrówkowy (pod warunkiem, że reakcja utleniania zachodzi szybciej niż ewentualna reakcja dysproporcjonowania jonów IO^- do jodków i jodanów(V)):



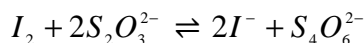
Sumarycznie proces utleniania aldehydu jodem w środowisku alkalicznym można zapisać w postaci równania:



Utlenianie aldehydu zachodzi z udziałem 2 elektronów, redukcja jodu zachodzi również z udziałem 2 elektronów, można więc zapisać:

$$\frac{n_{HCOH}}{1/2} = \frac{n_{I_2}}{1/2} \quad \text{lub} \quad n_{HCOH} = n_{I_2}$$

W celu oznaczenia aldehydu mrówkowego badany roztwór alkalicznie się i dodaje znaną ilość mianowanego roztworu jodu w nadmiarze. Nie zużyty w reakcji utleniania aldehydu jod odmiareczkuje się (po zakwaszeniu roztworu) mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu:



Na podstawie powyższej reakcji można zapisać równanie:

$$n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{n_{I_2}}{1/2}$$

Cały dodany jod jest zużywany na utlenienie aldehydu i na reakcję z tiosiarczanem. Ilość aldehydu można więc obliczyć jako różnicę między całkowitą ilością dodanego jodu i częścią odmiareczkowaną tiosiarczanem:

$$n_{HCOH} = n_{I_2} - \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}}$$

czyli

$$\frac{m_{HCOH}}{M_{HCOH}} = c_{I_2} \cdot v_{I_2} - \frac{1}{2} c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3}$$

Opisaną metodę stosuje się najczęściej do oznaczania zawartości aldehydu mrówkowego w formalinie (30-40 % -owy wodny roztwór $HCOH$).

Wykonanie oznaczenia

Zadanie kontrolne dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolb stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml i zalkalizować dodając 10 ml roztworu $NaOH$ o stężeniu 3 mol/l. Mieszając roztwór dodawać następnie powoli 50 ml mianowanego roztworu jodu (roztwór mianowany należy dodawać z biurety albo za pomocą pipety jednomiarowej o pojemności 50 ml). Przykryć kolbę szkiełkiem zegarkowym i odstawić w ciemne miejsce na 15 minut. Następnie zakwasić roztwór dodając 10 ml roztworu H_2SO_4 o stężeniu 2 mol/l, przykryć kolbę i odczekać jeszcze minutę, po czym odmiareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu, dodając pod koniec miareczkowania (roztwór jaśnieje w miarę ubywania jodu) około 2 ml roztworu skrobi. Miareczkowanie należy zakończyć, kiedy zniknie niebieskie zabarwienie roztworu.

Zawartość aldehydu mrówkowego (m_{HCOH}) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{HCOH} = (c_{I_2} \cdot v_{I_2} - \frac{1}{2} c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3}) \cdot M_{HCOH} \cdot w$$

gdzie

c_{I_2} - stężenie mianowanego roztworu jodu [mol/l]

v_{I_2} - objętość (odmierzona dokładnie z biurety) roztworu jodu [l]

$c_{Na_2S_2O_3}$ - stężenie mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu [mol/l]

$v_{Na_2S_2O_3}$ - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu tiosiarczanu sodu [l]

$M_{HCOH} = 30,03$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$Na_2S_2O_3$ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
I_2 (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
aldehyd mrówkowy (formalina) (roztwór 0,1–0,5 mol/l)	Działa toksycznie po połyknięciu. Działa toksycznie w kontakcie ze skórą. Może powodować reakcję alergiczną skóry. Działa toksycznie w następstwie wdychania. Podejrzewa się, że powoduje raka.
$NaOH$ (roztwór 2–3 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
H_2SO_4 (roztwór 2–4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

