

## Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

### Bromianometria

#### 19. Przygotowanie mianowanego roztworu bromianu (V) potasu

Bromian(V) potasu należy do stosowanych w analizie chemicznej substancji podstawowych. Może być otrzymany w bardzo czystej postaci o składzie zgodnym ze wzorem chemicznym. Mianowany roztwór  $KBrO_3$  przygotowuje się najczęściej przez dokładne odważenie obliczonej ilości wysuszonej soli, rozpuszczenie jej w wodzie i rozcieńczenie roztworu do odpowiedniej objętości. Roztwory bromianu(V) potasu są bardzo trwałe.

W naszym laboratorium stosuje się roztwór  $KBrO_3$  o stężeniu  $c_{1/6 KBrO_3} = 0,1 \text{ mol/l}$ .

W celu przygotowania 250 ml roztworu o takim stężeniu należy odważyć na wadze analitycznej 0,6959 g czystej soli, przenieść ją ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Odważenie dokładnej takiej ilości bromianu jest dość uciążliwe i czasochłonne. Można odważyć nieco inną ilość soli (w granicach 0,65 - 0,75 g; oczywiście z dokładnością do 0,1 mg), rozpuścić ją w kolbie miarowej uzupełniając wodą destylowaną do kreski miarowej i obliczyć dokładne stężenie roztworu  $KBrO_3$  ze wzoru:

$$c_{1/6 KBrO_3} = \frac{m_{KBrO_3}}{\frac{1}{6} M_{KBrO_3} \cdot v} \text{ [mol/l]}$$

gdzie

$m_{KBrO_3}$  - masa odważki (z dokładnością do 0,0001 g) [g]

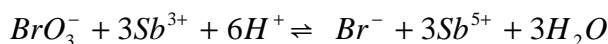
$M_{KBrO_3} = 167 \text{ g/mol}$

$v$  - objętość roztworu (pojemność kolby miarowej - 0,25 l) [l]

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$KBrO_3$ (stały)	Może spowodować pożar lub wybuch; silny utleniacz. Działa toksycznie po połknięciu. Może powodować raka.
$KBrO_3$ (roztwór 0,015 mol/l)	Działa toksycznie po połknięciu. Może powodować raka.

## 20. Oznaczanie antymonu(III)

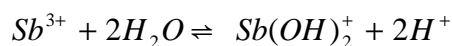
Antymon(III) reaguje z bromianem zgodnie z równaniem:



Na podstawie tego równania można zapisać:

$$\frac{n_{\text{KBrO}_3}}{\frac{1}{6}} = \frac{n_{\text{Sb}}}{\frac{1}{2}} \quad \text{czyli} \quad c_{1/6 \text{KBrO}_3} \cdot V_{\text{KBrO}_3} = \frac{m_{\text{Sb}}}{\frac{1}{2} M_{\text{Sb}}}$$

Aby utlenianie zachodziło szybko i ilościowo, należy je prowadzić na gorąco w środowisku kwasu solnego, którego stężenie powinno wynosić około 3 mol/l. Duża kwasowość roztworu ma na celu nie tylko zwiększenie szybkości reakcji, ale również zapobiega hydrolizie soli antymonu(III). W wyniku hydrolizy powstają tlenosole wytrącające się ze środowiska reakcji w postaci białego osadu:



### Wykonanie oznaczenia

Roztwór zadania kontrolnego zawierającego antymon dopełnić w kolbce miarowej roztworem 4-molowego *HCl* (nie wodą!) do kreski i dobrze wymieszać.

Do trzech kolbek stożkowych odpipetować ostrożnie (najlepiej użyć pompki) 20 (lub 25) ml roztworu i rozcieńczyć 3-molowym *HCl* do objętości około 100 ml. Tak przygotowane próbki ogrzać do temperatury około 70 °C, dodać 2 - 3 krople oranżu metylowego i miareczkować mianowanym roztworem *KBrO<sub>3</sub>*. Odbarwienie wskaźnika następuje dość wolno, dlatego pod koniec miareczkowania należy dodać jeszcze kilka kropli oranżu i miareczkować powoli, silnie mieszając roztwór, do zaniku czerwonego zabarwienia. Pierwsze miareczkowanie należy potraktować jako orientacyjne. Przy miareczkowaniu drugiej próbki dodać z biurety o 1 ml mniej roztworu bromianu niż zeszło na pierwszą, dokładnie wymieszać, ogrzać, dodać 2 - 3 krople wskaźnika i miareczkować bromianem do zaniku czerwonego zabarwienia roztworu.

Zawartość antymonu ( $m_{Sb}$ ) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{Sb} = c_{1/6 KBrO_3} \cdot v_{KBrO_3} \cdot \frac{1}{2} M_{Sb} \cdot w \quad [\text{g}]$$

gdzie

$c_{1/6 KBrO_3}$  - stężenie mianowanego roztworu  $KBrO_3$  [mol/l]

$v_{KBrO_3}$  - średnia objętość roztworu  $KBrO_3$  [l]

$M_{Sb} = 121,75$  g/mol

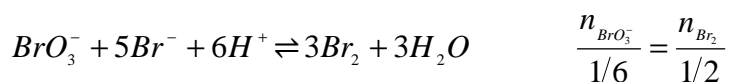
$w$  - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$KBrO_3$ (roztwór 0,015 mol/l)	Działa toksycznie po połyknięciu. Może powodować raka.
$SbCl_3$ (roztwór 0,1–0,5 mol/l)	Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
HCl (roztwór 2–4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

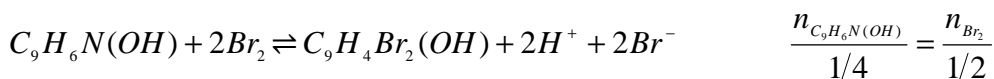
## 21. Oznaczanie 8-hydroksychinoliny (miareczkowanie nadmiaru bromu)

Oznaczanie 8-hydroksychinoliny jest przykładem bromianometrycznego oznaczania organicznych związków aromatycznych w reakcjach bromowania, czyli podstawienia wodoru pierścienia aromatycznego przez brom. Jako ilościowe źródło wolnego bromu wykorzystuje się mieszaninę mianowanego roztworu bromianu potasu i nadmiaru bromku potasu.

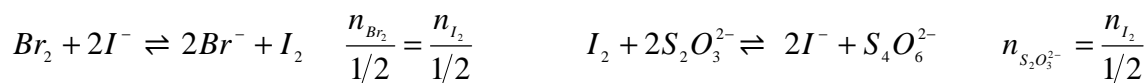
W reakcji bromianu z nadmiarem bromku wytwarza się równoważna bromianowi ilość wolnego bromu:



Wydzielany podczas miareczkowania bromianem w obecności nadmiaru bromku potasu wolny brom bromuje 8-hydroksychinolinę. Miareczkowanie bromianem potasu wykonuje się powoli, ponieważ reakcje bromowania nie zachodzą zwykle dostatecznie szybko. Miareczkowanie wykonuje się w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika. Nadmiar bromu powoduje odbarwienie wskaźnika. Po zmiareczkowaniu roztworu zawierającego 8-hydroksychinolinę dodaje się jeszcze niewielki nadmiar bromianu, a wydzielony brom odmiareczkuje się roztworem tiosiarczanu sodu. Część wydzielonego bromu zostaje zużyta w reakcji bromowania pierścienia aromatycznego 8-hydroksychinoliny (powstaje dibromopochodna):



Nadmiar bromu oznacza się jodometrycznie: dodaje się jodku potasu i wydzielony jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu:



Z obu powyższych równań wynika, że  $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{Br}_2}}{1/2}$

Ilość 8-hydroksychinoliny oblicza się z różnicy między całkowitą ilością bromu a jego

nadmiarem, odmiareczkowanym tiosiarczanem:  $\frac{n_{\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})}}{1/4} = \frac{n_{\text{BrO}_3^-}}{1/6} - n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

## Wykonanie oznaczenia

Do wykonania oznaczenia przygotować dwie biurety. Jedną napełnić mianowanym roztworem bromianu potasu, drugą – mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.

Zadanie kontrolne dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolbek stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu, dodać 50 ml 2-molowego roztworu  $HCl$ , 1 g  $KBr$  (odważonego na wadze technicznej), kilka kropel oranżu metylowego i miareczkować powoli, dobrze mieszając, mianowanym roztworem bromianu potasu do zniknięcia różowego zabarwienia (roztwór pozostaje cytrynowożółty), po czym dodać jeszcze nie więcej niż 5 ml nadmiaru roztworu bromianu. Zanotować sumaryczną objętość bromianu (zużyta na miareczkowanie i dodanie niewielkiego nadmiaru). Następnie przykryć kolbę szkiełkiem zegarkowym, odczekać 5 minut, po czym dodać szybko 2 g stałego  $KI$  (lub 5 ml jego 30 % roztworu) i odmiareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika do zaniku niebieskiego zabarwienia. Wykonać miareczkowanie 3 próbek roztworu 8-hydroksychinoliny.

Jeśli objętość roztworu bromianu potasu zużyta na miareczkowanie i dodanie niewielkiego nadmiaru jest dla każdej próbki taka sama, to należy uśrednić objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru jodu i zawartość hydroksychinoliny ( $m_{C_9H_6N(OH)}$  [g]) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{C_9H_6N(OH)} = (c_{1/6KBrO_3} \cdot v_{KBrO_3} - c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3}) \cdot \frac{1}{4} M_{C_9H_6N(OH)} \cdot w$$

gdzie

$c_{1/6KBrO_3}$  ( $c_{1/6KBrO_3} = \frac{c_{KBrO_3}}{1/6}$ ) - stężenie mianowanego roztworu  $KBrO_3$  [mol/l]

$v_{KBrO_3}$  - objętość roztworu  $KBrO_3$  [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]

$M_{C_9H_6N(OH)} = 145,08$  g/mol

$w$  - współmierność kolby z pipetą

Jeśli dodano różną ilość bromianu, to obliczenia według powyższego wzoru należy wykonać dla każdej próbki oddzielnie, podstawiając do wzoru objętości bromianu i tiosiarczanu zużyte na zmiareczkowanie każdej próbki i na koniec obliczyć średnią masę 8 - hydroksychinoliny.

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
KBrO <sub>3</sub> (roztwór 0,015 mol/l)	Działa toksycznie po połyknięciu. Może powodować raka.
8-hydroksychinolina (roztwór 0,1–0,5 mol/l)	Działa szkodliwie po połyknięciu.
HCl (roztwór 2–4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
KI (stały)	Działa szkodliwie po połyknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy.
KBr (stały)	Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.