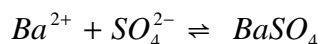


Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

Analiza wagowa

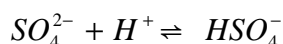
33. Oznaczanie siarczanów w postaci siarczanu(VI) baru

Oznaczenie polega na strącaniu jonów SO_4^{2-} jonami Ba^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnego osadu $BaSO_4$ ($Ir_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$):



Otrzymany osad odsącza się, przemywa i praży celem całkowitego usunięcia wilgoci. Zawartość siarczanów w analizowanej próbce oblicza się mnożąc masę otrzymanego osadu przez mnożnik analityczny.

Osad $BaSO_4$ strąca się w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego. Zbyt duża kwasowość roztworu powoduje zwiększenie rozpuszczalności osadu na skutek przesunięcia równowagi reakcji



w prawo, co zmniejsza stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworze i z kolei przesuną w lewo równowagę reakcji tworzenia się $BaSO_4$.

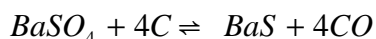
Strącany na zimno $BaSO_4$ powstaje w postaci drobnokrystalicznego osadu, przechodzącego przez sączek. Wynika to z jego małej rozpuszczalności w wodzie i w związku z tym szybkiego powstawania osadu. Aby otrzymać osad grubokrystaliczny, wskazane jest wprowadzanie soli baru do roztworu badanego na gorąco.

Podczas oznaczania siarczanów najpoważniejszym źródłem błędów jest szczególna podatność osadu $BaSO_4$ na zanieczyszczenia na skutek współstrącania się innych jonów. Duże znaczenie ma więc sposób strącania osadu: jeśli jest on strącany przez dodawanie roztworu $BaCl_2$ do gorącego roztworu siarczanów, okludują jedynie niewielkie ilości jonów Cl^- w postaci $BaCl_2$, natomiast jeśli postępuje się odwrotnie, okludują $BaCl_2$ jest znaczna.

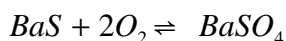
Jeśli w roztworze obecne są jony łatwo współstrącające się z osadem $BaSO_4$, np. kationy: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} oraz aniony: NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} i CrO_4^{2-} , to należy przed strącaniem siarczanów usunąć je z roztworu lub zamaskować.

Czysty osad $BaSO_4$ rozkłada się w temperaturze 1400 °C (1673 K). W obecności zanieczyszczeń proces ten zachodzi już w dużo niższych temperaturach,

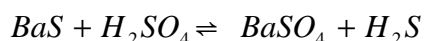
np. w obecności węgla w temperaturze 600 °C (873 K) może nastąpić redukcja siarczanu do siarczku:



Aby uniknąć rozkładu, sączek z osadem $BaSO_4$ spala się powoli w możliwie niskiej temperaturze i przy dobrym dostępie powietrza. Przy takim postępowaniu w przypadku powstania siarczku utlenia się on z powrotem do siarczanu tlenem z powietrza:



Można też utlenić powstały siarczek przez dodanie do wyprażonego osadu $BaSO_4$ niewielkiej ilości stężonego kwasu siarkowego i ponowne wyprażenie:



Przed wyprażeniem osadu $BaSO_4$ należy usunąć jony chlorkowe, gdyż $BaCl_2$ jest lotny i może spowodować straty osadu.

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie wykonuje się z całości analizowanego roztworu pobranego do zlewki o pojemności 400 - 600 ml.

Do zlewki zawierającej roztwór oznaczanych jonów SO_4^{2-} dodać 200 ml wody destylowanej, 2 - 3 krople oranżu metylowego i tak dobrać kwasowość (rozcieńczonym roztworem HCl) aby roztwór był różowy. Następnie dodać 2 ml stężonego kwasu solnego. Całość ogrzać do wrzenia i wprowadzać z pipety, cały czas mieszając, 10 ml 5% roztworu $BaCl_2$. Po opadnięciu osadu dodać jeszcze kilka kropel $BaCl_2$ i obserwować, czy nie pojawi się zmętnienie, świadczące o niepełnym strąceniu jonów siarczanowych. Następnie roztwór z osadem ogrzewać na łaźni wodnej przez około godzinę, po czym odsączyć osad na twardym sączku bibułowym i przemyć wodą aż do całkowitego odmycia jonów chlorkowych (próba z roztworem $AgNO_3$ zakwaszonym kwasem azotowym).

Sączek z osadem wyjąć z lejka, złożyć i umieścić w tyglu kwarcowym, uprzednio wyprażonym do stałej masy, powoli spalić przy dobrym dostępie powietrza tak, aby bibuła nie zapaliła się płomieniem i prażyć w temp. około 800 °C przez 30 minut. Jeśli osad jest szary, co wskazuje na częściową redukcję $BaSO_4$ do BaS , dodać 1

kroplę stężonego H_2SO_4 , ostrożnie odpędzić nadmiar kwasu i ponownie prażyć osad, aż do uzyskania stałej masy.

Zawartość siarczanów ($m_{SO_4^{2-}}$) oblicza się mnożąc masę osadu (różnica mas tygla z osadem i pustego tygla) przez mnożnik analityczny F :

$$m_{SO_4^{2-}} = m_{BaSO_4} \cdot F \text{ [g]}$$

gdzie $F = \frac{M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}} = 0,4115$

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
Na ₂ SO ₄ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
BaCl ₂ (roztwór 5%)	Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w następstwie wdychania.
HCl (roztwór stężony)	Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
HCl (roztwór 2–4 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

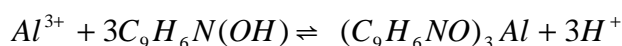
34. Oznaczanie glinu w postaci 8-hydroksychinolinianu glinu

Strącanie jonów glinu za pomocą odczynnika organicznego, jakim jest 8-hydroksychinolina ma wiele zalet:

- otrzymuje się osad bardzo trudno rozpuszczalny, łatwy do przemycia bez strat
- tylko w bardzo nieznacznym stopniu występuje zjawisko współstrącania innych jonów
- zawartość oznaczanego jonu w masie osadu stanowi niewielką część (mały mnożnik analityczny), co zmniejsza błąd podczas ważenia.

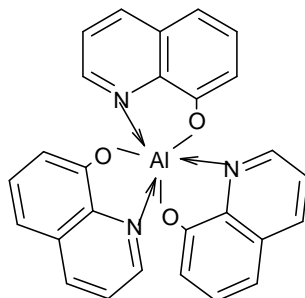
Wadą stosowania organicznych odczynników strącających jest natomiast ich słaba rozpuszczalność w wodzie. Trzeba więc stosować je w roztworach alkoholu lub kwasu octowego, co stwarza niebezpieczeństwo wytrącania się samego odczynnika, jeśli doda się zbyt duży jego nadmiar do wodnego roztworu oznaczanego jonu.

Ze słabo zakwaszonych roztworów soli glinowych 8-hydroksychinolina (zwana też oksyną lub oksychinoliną) strąca ilościowo jony glinowe w postaci żółtozielonego osadu:



Otrzymany krystaliczny osad oksynianu glinu odsąca się przez tygiel z dnem porowatym, przemywa, suszy w temperaturze 120 - 140 °C i waży.

Oksynian glinu jest chelatem o wzorze:



Podobnie jak większość soli wewnątrzkompleksowych, jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Rozpuszcza się natomiast w rozpuszczalnikach niepolarnych ($CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6).

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie wykonuje się z całości analizowanego roztworu pobranego do zlewki o pojemności 300 - 400 ml.

Zadanie kontrolne rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 150 ml, dodać kroplę stężonego HCl , ogrzać do temperatury około 80 °C (353 K), następnie dodać 10 ml

5 % roztworu 8-hydroksychinoliny w 2 % roztworze kwasu octowego. Następnie dodawać 15 % roztworu octanu amonu aż do momentu, gdy przestanie się strącać oksynian glinu, potem dodatkowo jeszcze 25 ml. Żółte zabarwienie cieczy nad osadem wskazuje na obecność nadmiaru oksyny w roztworze.

Zlewkę z osadem pozostawić przez godzinę nie ogrzewając jej, po czym osad odsączyć przez tygiel z dnem porowatym G4 (uprzednio wysuszony do stałej masy), przemyć małą ilością gorącej wody, a następnie zimną do całkowitego odbarwienia przesączu. Tygiel z osadem suszyć w suszarce elektrycznej w temperaturze 120 -140 °C (393 – 413 K) do stałej masy.

Klarowny, żółty lub żółtopomarańczowy przesącz mętnieje na skutek wypadania samej oksyny, która jest trudno rozpuszczalna w zimnej wodzie, lub oksynianu glinu, który nie zdążył całkowicie wykrystalizować. W takim przypadku należy mętny przesącz ogrzać do wrzenia. Całkowite zniknięcie zmętnienia podczas ogrzewania jest dowodem, że glin został całkowicie wytrącony, a wzięto tylko zbyt duży nadmiar 8-hydroksychinoliny.

Zawartość glinu (m_{Al}) w zadaniu kontrolnym oblicza się mnożąc masę otrzymanego osadu oksynianu glinu przez mnożnik analityczny F :

$$m_{Al} = m_{(C_9H_6NO)_3Al} \cdot F \text{ [g]}$$

gdzie $F = \frac{M_{Al}}{M_{(C_9H_6NO)_3Al}} = 0,05870$

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
AlCl ₃ (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
8-hydroksychinolina (roztwór 5%)	Działa szkodliwie po połknięciu.