

## Chemia Analityczna – ćwiczenia (CHC0143c)

### Temat 6: MIARECZKOWANIE STRĄCENIOWE, WPŁYW KOMPLEKSOWANIA NA ROZPUSZCZALNOŚĆ OSADÓW

1. Krzywa miareczkowania strąceniowego na przykładzie miareczkowania jonów  $X^-$  za pomocą  $AgNO_3$ .

2. 50,00 cm<sup>3</sup> 0,1227 M roztworu NaBr miareczkowano 0,2045 M roztworem azotanu srebra. Błąd względny oznaczenia wynosił: -1,2%. Oblicz pBr w punkcie końcowym miareczkowania.  $pIr_{AgBr} = 12,28$  ( $pBr = 3,03$ )

3. 50,00 cm<sup>3</sup> 0,1000 M roztworu NaCl miareczkowano 0,1000 M roztworem  $AgNO_3$ . Obliczyć błąd względny miareczkowania, jeśli zastosowany wskaźnik sygnalizuje punkt końcowy miareczkowania przy pCl = 4,20 .

$pIr_{AgCl} = 9,745$  ( $\Delta = -0,12\%$ )

4. 50,00 cm<sup>3</sup> 0,1000 M roztworu KCl miareczkowano 0,1000 M roztworem azotanu srebra. Oblicz objętość dodanego roztworu  $AgNO_3$ , jeżeli zastosowany wskaźnik sygnalizował punkt końcowy miareczkowania przy pCl = 6,05. Oblicz błąd względny miareczkowania.

$pIr_{AgCl} = 9,74$  ( $V = 50,20 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta = +0,40\%$ )

5. Roztwór NaCl (50,00 cm<sup>3</sup>,  $c_{NaCl} = 0,05000 \text{ mol/dm}^3$ ) miareczkowano za pomocą 0,07750 M  $AgNO_3$  stosując roztwór chromianu(VI) jako wskaźnik (metoda Mohra). Obliczyć stężenie jonów chromianowych(VI) w punkcie końcowym jeśli błąd względny miareczkowania wynosił +0,60%.

$pIr_{Ag_2CrO_4} = 11,911$   $pIr_{AgCl} = 9,744$  ( $3,71 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ )

6. Próbkę o masie 0,1601 g zawierającą chlorek wapnia i zanieczyszczenia rozpuszczono w 50,00 cm<sup>3</sup> wody i zmiareczkowano zużywając 18,35 cm<sup>3</sup> 0,1445 M roztworu azotanu(V) srebra(I). Miareczkowanie zakończono przy pCl = 6,35. Obliczyć rzeczywistą procentową zawartość chlorku wapnia w badanej próbce.

$pIr[AgCl] = 9,745$   $M[CaCl_2] = 110,9$  (90,96%)

7. Podczas argentometrycznego oznaczania zawartości  $PO_4^{3-}$  w próbce roztworu o objętości 25,00 cm<sup>3</sup> zużyto 14,65 cm<sup>3</sup> 0,0247 M roztworu  $AgNO_3$ . Oblicz błąd względny miareczkowania oraz stężenia jonów  $Ag^+$  i  $PO_4^{3-}$  w punkcie końcowym miareczkowania, jeżeli rzeczywista zawartość  $PO_4^{3-}$  w analizowanym roztworze wynosi  $4,800 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

$pIr = 19,89$  ( $\Delta = 0,52\%$ ,  $[Ag^+] = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[PO_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ )

8. Oznaczano argentometrycznie zawartość jonów  $PO_4^{3-}$  w 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu powstałego przez rozтворzenie 0,2454 g próbki apatyty. W trakcie miareczkowania zużyto 21,65 cm<sup>3</sup> 0,1008 M roztworu  $AgNO_3$ . Oblicz względny błąd miareczkowania, jeżeli rzeczywista zawartość fosforu w apatytyce wynosiła 8,820%. Jakiego było stężenie jonów  $Ag^+$  i  $PO_4^{3-}$  w punkcie końcowym miareczkowania?

$pIr_{Ag_3PO_4} = 19,89$   $A_p = 30,97$   
( $\Delta = 4,09\%$ ,  $[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[PO_4^{3-}] = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$ )

9. Do roztworu zawierającego jony  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Ag^+$  (stężenie każdego z jonów 0,010 mol/dm<sup>3</sup>) dodawano jony chlorkowe.

a) W jakiej kolejności zaczną się wtrącać jony?

b) Jaki procent poszczególnych jonów zostanie wytrącony do chwili, kiedy zacznie się wydzielać z roztworu następny jon?

$pIr_{TlCl} = 3,46$   $pIr_{PbCl_2} = 4,80$   $pIr_{AgCl} = 9,74$   
(a)  $AgCl$ ,  $TlCl$ ,  $PbCl_2$ , b)  $Ag^+$  - praktycznie 100%,  $Tl^+$  -12,5%)

10. 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 10,00 mmol jonów chlorkowych miareczkowano 0,2500 M roztworem  $AgNO_3$  w obecności jonów chromianowych jako wskaźnika (metoda Mohra). Jakiego powinno być początkowe stężenie jonów chromianowych w roztworze miareczkowanym, aby przy oznaczaniu jonów chlorkowych tą metodą w punkcie równoważnikowym obok osadu  $AgCl$  wytrącił się osad chromianu srebra?

$pIr_{AgCl} = 9,745$   $pIr_{Ag_2CrO_4} = 11,721$  ( $c_{K_2CrO_4} = 0,0190 \text{ mol/dm}^3$ )

11. 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu NaCl o stężeniu 0,1500 mol/dm<sup>3</sup> miareczkowano 0,1000 M roztworem  $AgNO_3$  w obecności  $Na_3X$  jako wskaźnika (osad  $Ag_3X$  ma barwę różną od  $AgCl$ ). Jakiego powinno być stężenie jonów  $X^{3-}$  w roztworze miareczkowanym (wyjściowym), aby osad  $Ag_3X$  zaczął się wytrącać dokładnie w punkcie równoważnikowym?

$pIr_{AgCl} = 9,745$   $pIr_{Ag_3X} = 17,745$  ( $c_{Na_3X}^0 = 1,87 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ )

12. Zawartość fosforanów w próbce stałej oznaczano argentometrycznie i wagowo. Do oznaczenia argentometrycznego odważono 0,4334 g próbki, fosforany przeprowadzono do roztworu i dodano 50,00 cm<sup>3</sup> 0,1055 M  $AgNO_3$ . Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano zużywając 10,55 cm<sup>3</sup> 0,1021 M KSCN (metoda Volharda). Do oznaczenia wagowego pobrano drugą próbkę (o innej masie), fosforany przeprowadzono do roztworu, wytrącono osad fosforanu(V) magnezu, odsączono i wyprażono do  $Mg_2P_2O_7$ . Jaka była masa próbki użytej w drugim oznaczeniu, jeżeli otrzymano 0,5390 g  $Mg_2P_2O_7$ ?

$A_p = 30,97$   $A_o = 16,00$   $M(Mg_2P_2O_7) = 222,57$  ( $m = 1,500 \text{ g}$ )

13. Próbkę o masie 0,7440 g zawierającą m. in. chlorek potasu rozpuszczono w wodzie. Do otrzymanego roztworu dodano 50,00 cm<sup>3</sup> 0,1020 M roztworu AgNO<sub>3</sub>. Nadmiar jonów Ag<sup>+</sup> odmiareczkowano 0,0996 M roztworem KSCN (w obecności jonów Fe<sup>3+</sup> jako wskaźnika). Zużyto 7,86 cm<sup>3</sup> tego roztworu. Obliczyć procentową zawartość chloru w próbce.

$$A_{Cl} = 35,453 \quad (20,57\%)$$

14. Zanieczyszczoną próbkę As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o masie 0,3000 g rozтворzono a arsen utleniono do AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Do otrzymanego roztworu dodano 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,2000 M. Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano (w obecności jonów Fe<sup>3+</sup>) 0,0825 M roztworem KSCN, zużywając 12,75 cm<sup>3</sup> tego roztworu. Obliczyć zawartość procentową tlenu arsenu(III) w próbce.

$$M_{As_2O_3} = 197,84 \quad (98,35\%)$$

15. Próbkę apatyty o masie 1,2250 g rozтворzono, a roztwór przeniesiono do kolby o pojemności 100,0 cm<sup>3</sup> i uzupełniono do kreski. Z kolby pobrano 25,00 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu (zawierającego jony PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) i dodano nadmiar AgNO<sub>3</sub>. Wytrącony osad Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> odsączono, przemyto i rozтворzono w kwasie, a uwolnione jony Ag<sup>+</sup> zmiareczkowano (w obecności jonów Fe<sup>3+</sup>) zużywając 25,12 cm<sup>3</sup> roztworu KSCN o stężeniu 0,1040 M. Jaka była zawartość procentowa P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w badanej próbce?

$$M_{P_2O_5} = 141,95 \quad (20,18\%)$$

16. Próbkę o masie 0,7439 g, zawierającą chlorek galu(III) rozpuszczono w wodzie. Do roztworu dodano 50,00 cm<sup>3</sup> 0,1007 M AgNO<sub>3</sub>. Nadmiar jonów Ag<sup>+</sup> zmiareczkowano wobec jonów Fe<sup>3+</sup> jako wskaźnika, zużywając 7,86 cm<sup>3</sup> 0,0996 M roztworu KSCN. Oblicz zawartość procentową GaCl<sub>3</sub> w próbce.

$$M_{GaCl_3} = 176,08 \quad (33,55\%)$$

17. Z roztworu zawierającego jony chlorkowe pobrano dwie próbki o takiej samej objętości. Oznaczając jony Cl<sup>-</sup> metodą Mohra w pierwszej z nich zużyto 27,65 cm<sup>3</sup> 0,09665 M AgNO<sub>3</sub> i popełniono błąd względny -1,45%. W drugiej próbce przeprowadzono oznaczenie jonów Cl<sup>-</sup> metodą Volharda dodając 50,00 cm<sup>3</sup> 0,09665 M AgNO<sub>3</sub>, a następnie odmiareczkując nadmiar jonów Ag<sup>+</sup> za pomocą 0,1145 M NH<sub>4</sub>NCS. Obliczyć objętość dodanego roztworu NH<sub>4</sub>NCS, jeżeli oznaczenie to wykonano bezbłądnie.

$$(V = 18,52 \text{ cm}^3)$$

18. Zawartość jonów jodkowych w roztworze oznaczano dwoma metodami – argentometrycznie i redoksymetrycznie. W tym celu pobrano dwie próbki po 25,00 cm<sup>3</sup> badanego roztworu. Pierwszą zmiareczkowano zużywając 17,35 cm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,08024 mol/dm<sup>3</sup> (metoda Mohra). W trakcie oznaczenia redoksymetrycznego do drugiej próbki dodano dwuchromianu potasu, zakwaszono, a wydzielony jod zmiareczkowano zużywając 13,95 cm<sup>3</sup> 0,09843 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jaki był względny błąd oznaczenia argentometrycznego, jeżeli przyjmujemy, że oznaczenie redoksymetryczne nie było obciążone błędem?

$$(+1,4\%)$$

19. Próbkę o masie 3,095 g, zawierającą 10,60% KBr i 35,55% KBrO<sub>3</sub> rozpuszczono w wodzie uzyskując roztwór o objętości 100,0 cm<sup>3</sup>. Obliczyć ile należy zużyć mianowanego roztworu AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,0637 mol/dm<sup>3</sup> na zmiareczkowanie 10,0 cm<sup>3</sup> analizowanego roztworu, oraz roztworu o tej samej objętości, do którego przed miareczkowaniem dodano V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> w celu zredukowania jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> do jonów Br<sup>-</sup>.

$$(4,33 \text{ cm}^3, 14,7 \text{ cm}^3)$$

20. Próbkę o masie 1,998 g, zawierającą jony Cl<sup>-</sup> i ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, rozpuszczono w wodzie uzyskując roztwór o objętości 250,0 cm<sup>3</sup>. Na zmiareczkowanie 50,00 cm<sup>3</sup> tego roztworu zużyto 13,97 cm<sup>3</sup> 0,08551 mol/dm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub>. Do drugiej próbki tego roztworu o tej samej objętości dodano soli wanadu (III) w celu zredukowania jonów ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> do jonów Cl<sup>-</sup>, a następnie zmiareczkowano mianowanym roztworem AgNO<sub>3</sub> zużywając 40,12 cm<sup>3</sup>.

Obliczyć zawartość procentową Cl<sup>-</sup> i ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> w próbce. (10,60% i 55,65%)

21. Próbkę o masie 2,1052 g, zawierającą chlorek baru, azotan(V) baru oraz zanieczyszczenia rozpuszczono w wodzie i roztwór rozcieńczono w kolbie miarowej do 250,00 cm<sup>3</sup>. Do analiz pobrano 2 próbki po 50,00 cm<sup>3</sup> każda. Z pierwszej próbki wytrącono ilościowo siarczan(VI) baru o masie 0,4202 g. W drugiej próbce oznaczono jony Cl<sup>-</sup> metodą Volharda: dodano 40,00 cm<sup>3</sup> 0,08775 M AgNO<sub>3</sub> a nadmiar jonów Ag<sup>+</sup> odmiareczkowano zużywając 12,13 cm<sup>3</sup> 0,0915 M NH<sub>4</sub>SCN. Oblicz zawartości (w % wag.) chlorku baru i azotanu(V) baru w badanej próbce.

$$M(\text{BaSO}_4) - 233,40 \quad M[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] - 261,354 \quad M(\text{BaCl}_2) - 208,25$$

$$(59,35\%, 37,25\%)$$

22. Rozтворzono 0,3250 g próbki, zawierającej 26,4% fosforanu(V) sodu. Do otrzymanego roztworu dodano 30,00 cm<sup>3</sup> 0,1102 M roztworu AgNO<sub>3</sub>. Jaka objętość 0,0997 M roztworu NH<sub>4</sub>CNS zostanie zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru jonów Ag<sup>+</sup> (w obecności jonów Fe<sup>3+</sup> jako wskaźnika)?

$$M(\text{Na}_3\text{PO}_4) - 163,94 \quad (17,4 \text{ cm}^3)$$

23. Próbkę o masie 0,5015 g, zawierającą La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rozтворzono i lantan przeprowadzono w LaCl<sub>3</sub>. Roztwór, który zawierał LaCl<sub>3</sub>, rozcieńczono do objętości 250,00 cm<sup>3</sup>. Do analizy pobrano 25,00 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu, dodano 20,00 cm<sup>3</sup> 0,0925 M AgNO<sub>3</sub>, a nadmiar jonów srebra odmiareczkowano zużywając 12,50 cm<sup>3</sup> 0,0990 M KSCN. Obliczyć zawartość La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% wag.) w analizowanej próbce.

$$M(\text{La}_2\text{O}_3) - 325,81 \quad (66,32\%)$$

24. W celu oznaczenia w wodzie bagiennej zawartości jonów siarczkowych, próbkę tej wody o objętości 100,00 cm<sup>3</sup> zalkalizowano; następnie dodano 20,00 cm<sup>3</sup> 0,01485 M roztworu AgNO<sub>3</sub>. Zachodzi reakcja: 2 Ag<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup> = Ag<sub>2</sub>S. Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano zużywając 11,3 cm<sup>3</sup> 0,00981 M roztworu KSCN

(w obecności jonów Fe<sup>3+</sup> jako wskaźnika). Obliczyć stężenie jonów siarczkowych w badanej próbce. Stężenie wyrazić w mg/dm<sup>3</sup> wody bagiennej.

$$M(S) - 32,07 \quad (29,8 \text{ mg} / \text{dm}^3)$$

**25.** Roztwór jest 0,0100 M ze względu na jony  $\text{Cd}^{2+}$  i 0,0200 M ze względu na jony  $\text{Sr}^{2+}$ . Wykazać czy w warunkach: pH roztworu równe 7,00 i całkowite stężenie analityczne EDTA równe  $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ , możliwe będzie rozdzielanie obu kationów poprzez wytrącenie  $\text{SrCO}_3$ .

$$pI_{\text{CdCO}_3} = 11,28 \quad pI_{\text{SrCO}_3} = 9,20 \quad \log K_{\text{CdY}} = 16,46 \quad \log K_{\text{SrY}} = 8,63 \quad \alpha_4 = 4,81 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Tak})$$

**26.** W roztworze o pH = 3,00, zawierającym jony  $\text{Pb}^{2+}$  o nieznanym stężeniu, całkowite (analityczne) stężenie dodanego w nadmiarze EDTA wynosi  $0,0300 \text{ mol/dm}^3$ . Oblicz analityczne stężenie jonów ołowiu ( $c_{\text{Pb}^{2+}}$ ) jeśli wiadomo, że osad  $\text{PbI}_2$  zacznie się wytrącać z roztworu, gdy stężenie dodawanych jonów  $\text{I}^-$  osiągnie wartość  $0,197 \text{ mol/dm}^3$  (zmianę objętości roztworu pomijamy).

$$pI_{\text{PbI}_2} = 8,15 \quad \log K_{\text{PbY}} = 18,04 \quad \alpha_4 = 2,51 \cdot 10^{-11} \quad (c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,025 \text{ mol/dm}^3)$$

**27.** Do  $250,0 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ M}$  roztworu  $\text{BaCl}_2$  dodano  $100,0 \text{ cm}^3$   $0,150 \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . pH roztworu jest utrzymywane na stałym poziomie 11,00. Jaka (minimalną) liczność stałego wersenianu sodu trzeba dodać do tak otrzymanego roztworu, aby całkowicie rozpuścić osad  $\text{BaSO}_4$ ? *Wskazówka:* Oblicz stężenie jonów siarczanowych po rozpuszczeniu osadu a następnie z iloczynu rozpuszczalności stężenie wolnych (nieskompleksowanych) jonów  $\text{Ba}^{2+}$ .

$$pI_{\text{BaSO}_4} = 9,77 \quad \log K_{\text{BaY}} = 7,76 \quad \log \alpha_4 = -0,070 \quad (0,15 \text{ mola})$$

**28.** Jaka minimalną licznosc stałego wersenianu sodu należy dodać do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu o pH=7,00, zawierającego 0,025 mola  $\text{SrCl}_2$ , aby po dodaniu do tego roztworu 3,2220 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  nie wytrącił się osad  $\text{SrSO}_4$ ?

$$\log K_{\text{SrY}} = 8,63 \quad \log \alpha_4 = -3,32 \quad pI_{\text{SrSO}_4} = 6,49 \quad M_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 322,20 \quad (0,064 \text{ mola})$$

**29.** Do  $20,00 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego 1,50 mmol jonów  $\text{Zn}^{2+}$  dodano  $50,00 \text{ cm}^3$   $0,05015 \text{ M}$  roztworu wersenianu sodu. Jaka masę szczawianu amonu można dodać do otrzymanego roztworu nie powodując wytrącenia szczawianu cynku(II), jeżeli pH roztworu wynosi 4,00?

$$\log K(\text{ZnY}^{2-}) = 16,50 \quad \log \alpha_4 = -8,44 \quad (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - 124,1 \quad (0,84 \text{ g})$$
$$pI_{\text{r}}(\text{ZnC}_2\text{O}_4) = 8,90$$

---

Zadania do samodzielnego rozwiązania: **6, 8, 10, 13, 15, 17, 20, 23, 24, 25, 28**