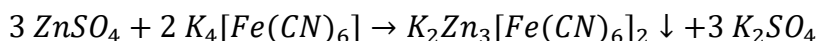


5

**OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CYNKU W ROZTWORZE METODĄ
MIARECZKOWANIA POTENCJOMETRYCZNEGO****Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości $Zn(II)$ w roztworze wodnym o nieznanym stężeniu. Oznaczenie odbywać się będzie metodą miareczkowania strąceniowego (precypitometrią) z wykorzystaniem pomiaru potencjometrycznego.

Precypitometryczne oznaczanie jonów Zn^{2+} w roztworze obojętnym lub słabo kwaśnym z użyciem mianowanego roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$ opiera się na następującej reakcji:

**Przebieg miareczkowania**

Podczas miareczkowania, dodawany porcjami titrant (cyjanożelazian (II) potasu) wchodzi w reakcję podwójnej wymiany (reakcję metatezy) z jonami $Zn(II)$. Do momentu osiągnięcia punktu równoważnikowego (PR) każda porcja titrantu zużywana jest do wytrącenia jonów cynku.

W **roztworze** występuje zatem niewielka (pozostająca w równowadze z wytworzonym osadem) liczba jonów żelaza (II) – $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Potencjał roztworu zmienia się nieznacznie, aż do momentu wytrącenia wszystkich jonów cynku. Następnie, po PR już pierwsza kropla $K_4[Fe(CN)_6]$ dodana w nadmiarze wprowadza do **roztworu** dodatkowe jony $[Fe(CN)_6]^{4-}$ czemu towarzyszy gwałtowna zmiana potencjału roztworu. Do jej obserwacji używa się elektrody platynowej (redoks) czulej na zmiany potencjału układu redoks. Wartość SEM ogniwa redoks opisuje poniższe równanie:

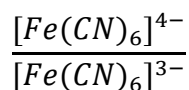
$$SEM = SEM^0 - \frac{0,058}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \text{ [mV]}$$

W celu utworzenia powyższego układu, przed rozpoczęciem miareczkowania, do roztworu analitu wprowadza się niewielką ilość (kilka kropel) 1% cyjanożelazianu (III) potasu ($K_3[Fe(CN)_6]$). W ten sposób, początkowo, w roztworze istnieje przewaga jonów żelaza (III) nad jonami żelaza (II) (te przechodzą do osadu zgodnie z równowagą $Fe(III)_{osad} \rightleftharpoons Fe(II)_{roztwór}$). Potencjał ogniwa zależny od wartości ilorazu $\frac{Fe(III)}{Fe(II)}$ zmienia się jedynie nieznacznie. Po PR, kiedy w **roztworze** pojawiają

Ćwiczenia laboratoryjne: POTENCJOMETRIA II

się nadmiarowe jony $Fe(II)$, ich stężenie przeważa nad stężeniem jonów Fe^{3+} wartość ilorazu $\left(\frac{Fe(III)}{Fe(II)}\right)$ maleje, obserwuje się gwałtowny spadek wartości potencjału po czym, jego wartość zmienia się nieznacznie.

Zastosowana w ćwiczeniu elektroda platynowa – elektroda typu redoks – pozwala mierzyć zmianę potencjału redoks powodowaną istnieniem wspomnianych dwóch form kompleksu żelaza:



Elektroda wskaźnikowa		Elektroda porównawcza
Elektroda platynowa	Roztwór badany	Nasycona elektroda kalomelowa (NEK)

Odczynniki i aparatura

- 0,05 M $K_4[Fe(CN)_6]$
- 10 % $(NH_4)_2SO_4$
- 0,05 M H_2SO_4
- 1% $K_3[Fe(CN)_6]$
- pH-metr z elektrodą platynową i kalomelową
- kolba miarowa 100 ml
- zlewka 250 ml
- pipeta automatyczna 0,5 ml
- pipeta jednomiarowa 20 ml
- pipeta jednomiarowa 10 ml (lub cylinder miarowy)
- mieszadło magnetyczne

Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymany do analizy roztwór soli cynku uzupełnić zdemineralizowaną wodą do objętości 100 ml (w kolbie miarowej) i wymieszać.
2. Z kolby miarowej pobrać 20 ml roztworu i przenieść do zlewki (250 ml) w której będzie przeprowadzane miareczkowanie. Do zlewki dodać 10 ml 10% siarczanu(VI) amonu oraz parę kropel 1% roztworu sześciocyjanożelazianu(III) potasu. Całość uzupełnić do wymaganej objętości 0,05 M kwasem siarkowym(VI), tak aby warstwa roztworu umożliwiła zanurzenie elektrod na odpowiednią głębokość (ok. 150 ml).
3. Umocować w statywie elektrody: wskaźnikową – platynową i porównawczą – kalomelową.
4. Zlewkę z przygotowanym do miareczkowania roztworem soli cynku i pręcikiem magnetycznym umieścić na mieszadle magnetycznym. Mieszadło wraz ze zlewką unieść na taką wysokość, aby

Ćwiczenia laboratoryjne: POTENCJOMETRIA II

elektroda platynowa (cała powierzchnia metalu) i klucz elektrolityczny elektrody kalomelowej były zanurzone w badanym roztworze. Należy zwrócić uwagę na to, by podczas mieszania pręcik magnetyczny nie uderzał w elektrody.

5. Włączyć mieszadło, włączyć pH-metr. Na pH-metrze wybrać funkcję pomiaru potencjału i rozpocząć miareczkowanie.
6. Przy pomocy pipety precyzyjnej dodawać roztwór miareczkujący – 0,05 M sześciocyjanożelazian(II) potasu – w porcjach po 0,5 ml (zapoznać się z instrukcją użycia pipety i sprawdzić nastawioną objętość). Po każdej dodanej porcji odczekać na ustalenie potencjału elektrody i zanotować jego wartość. Wyniki pomiarów umieścić w tabeli wg wzoru:

Objętość titrantu [ml]	SEM ogniwa pomiarowego [mV]		
	SERIA I	SERIA II	SERIA III
0			
0,5			
1...			

Miareczkowanie należy prowadzić do momentu, kiedy po zaobserwowaniu bardzo wyraźnego skoku potencjału, kolejnym dodawanym porcjom odczynnika miareczkującego będą towarzyszyły jedynie małe zmiany SEM ogniwa. Sumaryczna objętość dodanego odczynnika miareczkującego powinna wynosić ok. 10 ml. Miareczkowanie należy powtórzyć 3-4 krotnie dla odmierzonych, nowych porcji analitu (20 ml).

UWAGA: Wytrącanie się podwójnej soli heksacyjanożelazianu(II) cynku i potasu jest stosunkowo wolne, dlatego miareczkowanie nie powinno być wykonywane zbyt szybko.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić osobne **krzywe miareczkowania** $SEM = f(V)$ dla każdej serii pomiarowej. Dla każdej z krzywych graficznie wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania.
UWAGA: Należy zwrócić uwagę na staranne wykonanie wykresu. Dokładność wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania zależy, między innymi, od rozmiarów wykresu. Należy tak dobrać skalę wykresu, aby wykorzystać możliwie największą powierzchnię papieru milimetrowego.
2. Pamiętając o stechiometrii reakcji, obliczyć zawartość Zn^{2+} w otrzymanym do analizy roztworze (obliczenia przeprowadzić dla każdego miareczkowania oddzielnie).
3. Przeprowadzić analizę statystyczną wyników oznaczeń.
4. Znając wartość rzeczywistą obliczyć błąd względny pomiaru Δx [%].