

## PYTANIA TEORETYCZNE

1. Omów mechanizm działania wskaźników adsorpcyjnych.
2. Z czego wynikają błędy systematyczne przy oznaczaniu chlorków metodą Mohra (miareczkowanie azotanem(V) srebra wobec jonów chromianowych(VI))?
3. Omów mechanizmy współtrącania.
4. Jeśli przyjąć, że  $\text{BaSO}_4$  i  $\text{CaSO}_4$  mają takie same iloczyny rozpuszczalności, która metoda wagowego oznaczania siarczanów(VI) (jako siarczanu(VI) baru czy siarczanu(VI) wapnia) będzie dokładniejsza. Uzasadnij odpowiedź.
5. Czym różni się merkurometria od merkuryometrii?
6. Podaj przykłady dwóch wskaźników adsorpcyjnych stosowanych w argentometrii.
7. Omów zasadę oznaczania cyjanków metodą Liebiga.
8. Na czym polega wytrącanie osadów z roztworów jednorodnych? Jakie są zalety tej metody? Podaj trzy przykłady jej zastosowania.
9. Na czym polega wytrącanie następcze?
10. Jaki wskaźnik stosujemy w oznaczaniu chlorków metodą Volharda? Jaki jest mechanizm jego działania?
11. W jaki sposób zmieni się rozpuszczalność osadu po dodaniu roztworu  $\text{NaNO}_3$  do układu zawierającego roztwór nasycony siarczanu(VI) baru(II) nad osadem tej soli? Jak nazywane jest to zjawisko?
12. Co to jest zewnętrzna sfera koordynacyjna?
13. Omów mechanizm działania wskaźników adsorpcyjnych, stosowanych w metodzie Fajansa.
14. Scharakteryzuj krótko metody argentometryczne?
15. W jakim celu przy oznaczaniu chlorków metodą Vohlarda do próbki dodaje się nitrobenzen – omów mechanizm działania tego odczynnika.
16. Jaki jest mechanizm tzw. „przechodzenia osadu przez sączek”, obserwowanego podczas przemywania osadów koloidalnych wodą?
17. Dlaczego merkurymetria zaliczana jest do kompleksometrii a nie do precypitometrii?

## ZADANIA

1. Stosowana dawniej metoda oznaczania twardości wody opierała się na miareczkowaniu próbki mianowanym roztworem mydła potasowego (najczęściej palmitynianu potasu). Koniec miareczkowania wyznaczano w oparciu o pojawienie się trwałej piany. W celu wykonania oznaczenia 11,8754 g palmitynianu potasu rozpuszczono uzyskując 1 dm<sup>3</sup> roztworu. Tak przygotowanym mydłem Clarka miareczkowano 100 cm<sup>3</sup> badanej wody. Po wprowadzeniu 32,4 cm<sup>3</sup> titranta pojawiła się piana. Podaj zawartość jonów wapnia w badanej próbce.
2. Najczęstszym zanieczyszczeniem rud miedzi jest srebro. Z próbki rudy o masie 6,4529 g wytrącono 0,4892 g  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  oraz 0,0389 g  $\text{AgCl}$ . Oblicz zawartość srebra i miedzi w 10 t rudy.
3. W celu oznaczenia zawartości rozpuszczalnych chlorków w próbce minerału o masie 1,0000 g, materiał ługowano wodą a uzyskany przesącz rozcieńczono do objętości 100 cm<sup>3</sup>. Z roztworu pobrano 10 cm<sup>3</sup> które miareczkowano za pomocą azotanu(V) rtęci(II) wobec difenylokarbazonu, zużywając 11,2 cm<sup>3</sup> titranta. Oblicz zawartość procentową chlorków w mineralu wiedząc, że titrant zawierał 6,3 mg rtęci w 1 cm<sup>3</sup>.

4. W celu oznaczenia zawartości toru w próbce piasku monacytowego 0,1000 g minerału rozpuszczono w kwasie azotowym a obecny w próbce tor strącono w formie szczawianu. Osad odsączono i wyprażono, otrzymując 0,0540 g ditlenku toru(IV). Oblicz procentową zawartość toru w mineralu.

5. Próbkę stopu o masie 0,1005 g zawierającego srebro rozpuszczono w kwasie azotowym(V) a następnie rozcieńczono i, po dodaniu wskaźnika, miareczkowano za pomocą 0,001 M chlorku sodu, zużywając 20 cm<sup>3</sup> titranta. Oblicz procentową zawartość srebra w stopie.

6 W III w. p. n. e. władca Syrakuz, Hieron II, zlecił pewnemu złotnikowi wykonanie korony ze szczerego złota. W tym celu przekazał on owemu rzemieślnikowi odpowiednią ilość cennego kruszcu ze swojego skarbcza. W momencie gdy gotowe dzieło trafiło w ręce władcy, dotarli do niego również plotki, że wykonawca zużył część powierzonych surowca na sfinansowanie swojego hulawczego trybu życia, a do wykonania zamówionej korony użył stopu złota z mniej szlachetnym srebrem. Jednakże Hieron pomimo silnego przeczcucia nieuczciwości potrzebował niezbitego dowodu na poparcie podejrzenia o oszustwo. O pomoc w rozwiązaniu tej zagadki kryminalnej poprosił najsłynniejszego ze swoich poddanych - filozofa Archimedes, stawiając jednak warunek, iż przy poszukiwaniu rozwiązania nie wolno w żaden sposób uszkodzić nowej korony. Gdy Archimedes wychodził z pałacu pomyślał: „Ach, jaka szkoda że nie wolno mi oderwać małego kawałka korony w niewidocznym miejscu. Zważyłbym go, po czym wygotował w wodzie królewskiej, a pozostały osad chlorku srebra(I) odsączył, przemył, wysuszył i zważył. Mógłbym mojemu najwspanialszemu władcy nie tylko powiedzieć czy ten nikczemny człowiek oszukał go, dodając srebro do użytego złota, ale również powiedziałbym mu ile dokładnie tego srebra znajduje się w koronie.” Filozof udał się do swojego domu i wziął kąpiel, podczas której zauważył, iż poszczególne części jego ciała są w wodzie znacznie lżejsze niż w powietrzu. Ten ogólnie znany fakt nasunął mu genialną myśl, iż istnieje ściśle określony związek pomiędzy zmniejszeniem się ciężaru ciała umieszczonego w wodzie, a ciężarem wody wypartej z naczynia. Wybiegł więc Archimedes z kąpeli krzycząc „Heureka! Heureka!” i pognął co sił do swego władcy aby oznajmić mu, że znalazł sposób na rozwiązanie trapiących go problemów. Archimedes poprosił o przygotowanie korony i bryły złota o masie równej koronie, po zanurzeniu każdej z nich w wodzie, zmierzył objętość wypartej przez nie cieczy i okazało się że korona wyparła jej znacznie więcej, co oznaczało że ma większą objętość, a co za tym idzie mniejszą gęstość niż złoto, nie została ona zatem wykonana ze szczerego złota! Oblicz ile procent srebra znajdowało się w koronie jeśli, gdyby pozwolono Archimedesowi zrealizować jego pierwszą myśl i odłamałby kawałek korony o masie 1,0000 g, po przeprowadzeniu całej procedury otrzymałby osad o masie 0,2120 g?

7. Bromek potasu był preparatem stosowanym dawniej w medycynie do leczenia stanów nerwicowych oraz jako lek uspokajający. Działanie uspokajające bromku potasowego oparte jest na konkurencyjności jonów bromkowych wobec jonów chlorkowych i, w efekcie, wypieraniu tych drugich z komórek, zwłaszcza neuronów. Zastąpienie jonów chlorkowych znajdujących się w neuronach jonami bromkowymi powoduje hiperpolaryzację błony neuronalnej i, w efekcie, zaburzenie czynności ośrodkowego układu nerwowego. Stosowanie bromków zostało znacznie ograniczone ze względu na ich wysoką toksyczność. Najbardziej znanym ubocznym efektem ich stosowania jest zmniejszenie popędu płciowego u mężczyzn. Efekt ten jest spowodowany przez zahamowanie wytwarzania testosteronu w zatrutym bromkami organizmie. Powstanie efektów ubocznych i zatrucie podczas stosowania bromku potasu jest bardzo prawdopodobne, gdyż jest on bardzo powoli wydalany z organizmu i kumuluje się w ustroju ludzkim (średni okres półtrwania jonów bromkowych w organizmie wynosi około 12 dni), co znacznie ułatwia przedawkowanie tego preparatu. Pomimo pojawienia się nowoczesnych, mniej toksycznych preparatów o podobnym działaniu, bromek potasu nie został całkowicie wycofany z użycia jako farmaceutyk i nadal jest dostępny na receptę w postaci roztworów wodnych, przygotowywanych przez farmaceutów bezpośrednio w aptece. W celu oznaczenia zawartości bromku potasu w leku, pobrano do analizy 20 cm<sup>3</sup> roztworu, zakwaszono kwasem azotowym(V) i miareczkowano mianowanym roztworem azotanu(V) rtęci(II), wobec difenylokarbazonu, zużywając 18,9 cm<sup>3</sup> titranta. Oblicz procentową zawartość bromku potasu w badanym preparacie, wiedząc że taką samą ilość titranta zużyto do zmiareczkowania 10 cm<sup>3</sup> 5 % roztworu NaCl. Gęstości roztworów przyjmij za równe 1 g/cm<sup>3</sup>.

8. Jony fluorkowe można oznaczać stosując miareczkowanie za pomocą mianowanego roztworu zawierającego jony La<sup>3+</sup>. W reakcji powstaje wówczas bardzo słabo rozpuszczalny fluorek lantanu(III). Oblicz stężenie molowe jonów fluorkowych w próbce, jeśli na zmiareczkowanie 100 cm<sup>3</sup> zużyto 12,8 cm<sup>3</sup> roztworu azotanu(V) lantanu(III), zawierającego 0,5 mg jonów La<sup>3+</sup> w 1 cm<sup>3</sup>.

9. W celu oznaczenia zawartości jonów bromkowych w próbce, badaną substancję rozcieńczono do objętości 100 cm<sup>3</sup> i miareczkowano za pomocą roztworu azotanu(V) rtęci(II), zużywając 12,9 cm<sup>3</sup> titranta. Miano roztworu Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oznaczono, miareczkując 0,1026 g chlorku sodu i zużywając 26,7 cm<sup>3</sup> titranta.

10. W celu oznaczenia zawartości srebra w badanym roztworze, pobrano  $10\text{ cm}^3$  i dodano  $25\text{ cm}^3$  roztworu NaBr o stężeniu  $0,11\text{ M}$ . Osad bromku srebra odsączono, przemyto a nadmiar jonów bromkowych, zawartych w przesączu, odmiareczkowano za pomocą  $0,0501\text{ M}$  roztworu azotanu(V) rtęci(II), zużywając  $12,2\text{ cm}^3$  titranta. Oblicz zawartość jonów srebra w badanym roztworze (w gramach na  $1\text{ dm}^3$ ).

11. Do próbki zawierającej jony żelaza(III) dodano nadmiar roztworu amoniaku. Wytrącony osad odsączono, wysuszono i wyprażono, uzyskując  $0,1299\text{ g}$  tlenku żelaza(III). Oblicz zawartość chlorku żelaza(III) w próbce (w gramach).

12. Do próbki roztworu zawierającego jony bromkowe dodano  $25\text{ cm}^3$  roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu  $0,01\text{ M}$ . Nadmiar jonów srebra(I) odmiareczkowano za pomocą tiocyjanianu amonu ( $c = 0,005\text{ M}$ ), zużywając  $12,8\text{ cm}^3$  titranta. Oblicz zawartość bromków w próbce.

13. W celu nastawienia miana roztworu  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  próbkę NaCl o masie  $0,2661\text{ g}$  rozpuszczono i zmiareczkowano zużywając  $12,8\text{ cm}^3$  titranta. Tak zmianowany roztwór azotanu(V) rtęci(II) użyto do oznaczania bromków. W tym celu próbkę badaną rozcieńczono do objętości  $100\text{ cm}^3$ , pobrano  $10\text{ cm}^3$  i miareczkowano zużywając  $28,3\text{ cm}^3$  titranta. Oblicz zawartość jonów  $\text{Br}^-$ .

Odpowiedzi:

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| 1. $0,0262\text{ g}$                       | 8. $1,382 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ |
| 2. $268,1\text{ kg Cu}; 45,4\text{ kg Ag}$ | 9. $0,0678\text{ g}$              |
| 3. $24,94\%$                               | 10. $16,48\text{ g/dm}^3$         |
| 4. $47,46\%$                               | 11. $0,2639\text{ g}$             |
| 5. $2,15\%$                                | 12. $0,0149\text{ g}$             |
| 6. $15,96\%$                               | 13. $8,0437\text{ g}$             |
| 7. $5,09\%$                                |                                   |