

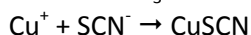
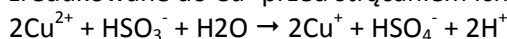
9A. Wagowe oznaczanie miedzi w postaci CuSCN

Analizy wagowe (grawimetryczne) należą do najdokładniejszych, bowiem współczesne wagi analityczne pozwalają na bardzo dokładne wyznaczanie masy próbek. W tego typu analizach analizowany należy otrzymać bardzo czysty związek analizowanego pierwiastka (lub związek bezpośrednio otrzymywany z analizowanej substancji), przy czym reakcja taka musi zachodzić całkowicie stechiometrycznie. Ważne jest, żeby związek w postaci ważonej był niehigroskopijny i trwały na powietrzu, dobrze jest także, jeśli posiada dużą masę cząsteczkową, bowiem wtedy otrzymujemy więcej ważonego produktu w stosunku do analitu w pierwotnej próbce, a więc samo ważenie jest dokładniejsze.

Przykładami oznaczeń wagowych o bardzo dużej dokładności i często do tej pory stosowanych w praktyce są m.in.:

- Analiza żelaza strącanego amoniakiem jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i prażonego w ok. 900°C do tlenku Fe_2O_3 ;
- Analiza baru strącanego siarczanami jako BaSO_4 (albo analiza siarczanów strączanych solami Ba^{2+}), osad jest prażony w około 600°C ;
- Analiza wapnia strącanego jako szczawian CaC_2O_4 i suszonego w 110°C albo prażonego do CaCO_3 (ok. 500°C);
- Analiza chlorków lub srebra przez strącanie AgCl i suszeniu go w 120°C ;
- Analiza niklu strącanego w postaci kompleksu z dimetyloglioksymem (tzw. odczynnik Czugaiewa), osad wystarczy wysuszyć w około 110°C .

W tym ćwiczeniu analizujemy próbkę zawierającą rozpuszczoną sól miedzi(II), aby określić jej zawartość. Strącamy miedź w postaci CuSCN (iloczyn rozpuszczalności $K_{s0}=12.7$). Oznacza to, że jonu Cu^{2+} muszą zostać zredukowane do Cu^+ przed strącaniem ich jonami SCN^- .



Jest to doskonała metoda, bowiem rodanki większości metali, które mogłyby przeszkadzać w tej analizie, są rozpuszczalne (w szczególności rodanki Bi, Cd, As, Sb, Sn, Fe, Ni, Co, Mn i Zn). W obecności niewielkich ilości Bi, Sb czy Sn zaleca się dodać do próbki, przed reakcją, 2-3 g kwasu winowego, co zapobiegnie hydrolizie soli tych metali. Rozpuszczalność CuSCN rośnie ze wzrostem pH, więc należy unikać obecności nadmiaru jonów amonowych, jak też samego odczynnika strącającego; pH powinno być słabo kwaśne. W analizie przeszkadzają jony Pb, Hg, Se, Te i metali szlachetnych. Tak więc warunki eksperymentu są jak następują:

- Lekko kwaśny odczyn uzyskany dodatkiem HCl lub H_2SO_4 .
- Obecność reduktora, np. kwasu siarkowego(IV) (kwas siarkawy) lub kwaśnego siarczynu amonowego, NH_4HSO_3 , dla zredukowania Cu(II) do Cu(I).
- Nieduży nadmiar rodanku amonu jako odczynnika strącającego. Duży jego nadmiar zwiększa rozpuszczalność CuSCN w związku z kompleksowaniem miedzi przez jony rodankowe.
- Nieobecność utleniaczy.

Osad jest biały, twarogowaty i łatwo koaguluje przy podgrzewaniu. Przemycia się go rozcieńczonym roztworem rodanku amonowego z dodatkiem H_2SO_3 lub NH_4HSO_3 , żeby zapobiec utlenianiu Cu(I).

Odczynniki

1. 5-6% roztwór wodny NH_4HSO_3 ;
2. Świeżo przygotowany 10% roztwór wodny NH_4SCN .

Procedura

Uwaga: jeśli próbka jest minerałem lub stopem, przedyskutuj z prowadzącym sposób jej rozpuszczenia.

Analizę wykonuje się równocześnie dla dwóch próbek, wynik końcowy powinien być średnią arytmetyczną wyników cząstkowych.

1. Do roztworu zawierającego w zlewce o pojemności 250 mL nie więcej niż ok. 0.1 g analizowanych jonów Cu^{2+} dodaj wody destylowanej do objętości ok. 50 mL a następnie kilka kropli 2M HCl, po czym 25 mL roztworu NH_4HSO_3 .

2. Rozcieńcz zawartość zlewki do 150-200 mL, podgrzej nieomał do wrzenia i dodaj powoli, stale mieszając szklaną bagietką¹, roztwór NH_4SCN w niedużym nadmiarze. Powstający osad powinien być biały, zaś roztwór nad nim bezbarwny i mieć wyraźny zapach SO_2 .
3. Przefiltruj zawartość zlewek przez szklane sączki G4, pod próżnią². Przemyj osad na sączku przynajmniej 10-krotnie niewielkimi porcjami zimnego roztworu sporządzonego przed dodanie 1 mL roztworu NH_4SCN i 1 mL roztworu NH_4HSO_3 do 100 mL wody.
4. Umieść sączki z osadem w eksykatorze i pozostaw je tam do następnych ćwiczeń.³
5. (Podczas następnych ćwiczeń) - Umieść sączki z osadem w suszarce na nie mniej niż 90 min w 110°C . Następnie umieść je w eksykatorze pozostawiając do wystygnięcia na około 30 min i zważ je na wadze analitycznej.

Uwaga:

- Pręciki (bagietki) szklane w zlewkach (każda ma swój własny) muszą tam pozostać aż do końca procedur strącania i sączenia – nie wolno ich w tym czasie wyciągać!
- Mała ilość osadu pozostałego na ściankach po filtrowaniu nie wpływa znacząco na wynik.
- Po skończeniu analizy nie myj sączków szklanych – zrobi to personel laboratorium. Zlewki łatwo umyć gąbką i gorącą wodą z detergentem.

Obliczenia i sprawozdanie

Końcowy raport powinien zawierać masy pustych sączków szklanych, masy sączków z osadem, policzone masy osadów, wszelkie obliczenia prowadzące do wyniku końcowego oraz – jeśli to konieczne – jego krótką interpretację (omówienie). Wynik należy podać w gramach miedzi w obu próbkach lub jako % zawartość Cu w próbce wyjściowej (jeśli jest nią minerał lub stop) jako średnią z tych dwóch wyników.

Stosunek masy atomowej miedzi do masy cząsteczkowej CuSCN (mnożnik analityczny) wynosi 0.5225.

Źródła:

Podręczniki, w szczególności „Vogel’s textbook of quantitative chemical analysis”, G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, Longman, Great Britain, 5th edition, 1989.

¹ Uwaga: Raz włożona do zlewki bagietka musi w niej pozostać aż do zakończenia sączenia i przemywania osadu. Pod żadnym pozorem nie wolno jej wyjmować, bo ryzykujemy, że wraz z bagietką usuniemy w mieszaniny trochę osadu!

² Instalacja próżniowa jest w naszym głównym laboratorium, ale może być uruchomiona tylko przez personel. Technika sączenia pod próżnią zademonstrują prowadzący ćwiczenia – nie wolno zaczynać pod ich nieobecność.

³ Tej analizy raczej nie można skończyć podczas jednej sesji laboratoryjnej trwającej 3-4 godziny.

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat:	Wagowe oznaczanie miedzi w postaci CuSCN		
Reakcja:			
Mnożnik analityczny:			
Lp.	m_{tygla_1} [g]	m_{tygla_2} [g]	
1.			
Lp.	$m_{\text{tygla}_1+\text{osad}_1}$ [g]	$m_{\text{tygla}_2+\text{osad}_2}$ [g]	
1.			
2.			
3.			
Lp.	m_{osad_1} [g]	m_{osad_2} [g]	
1.			
Średnia zawartość Cu w wydanej próbce [g]			