

9. Analiza wagowa – oznaczanie niklu

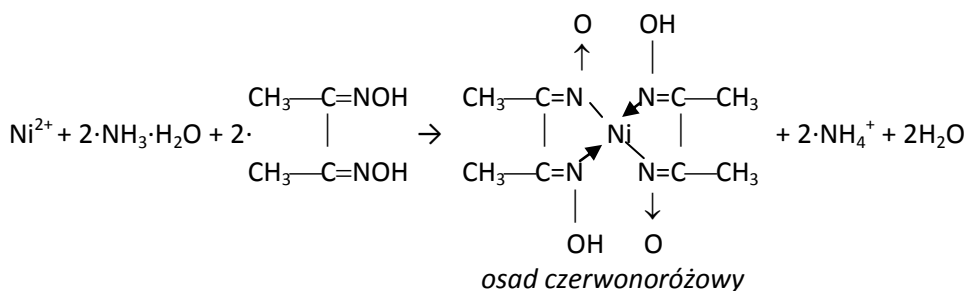
Analizy wagowe (grawimetryczne) należą do najdokładniejszych, bowiem współczesne wagi analityczne pozwalają na bardzo dokładne wyznaczanie masy próbek. W tego typu analizach należy otrzymać bardzo czysty związek analizowanego pierwiastka (lub związek bezpośrednio otrzymany z analizowanej substancji), przy czym reakcja taka musi zachodzić całkowicie stechiometrycznie. Ważne jest, żeby związek w postaci ważonej był niehygroskopijny 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. $900\text{ }^\circ\text{C}$ do tlenku Fe_2O_3 ;
- Analiza baru strącanego siarczanami jako BaSO_4 (albo analiza siarczanów strączanych solami Ba^{2+}), osad jest prażony w około $600\text{ }^\circ\text{C}$;
- Analiza wapnia strącanego jako szczawian CaC_2O_4 i suszonego w $110\text{ }^\circ\text{C}$ albo prażonego do CaCO_3 (w ok. $500\text{ }^\circ\text{C}$);
- Analiza chlorków lub srebra przez strącanie AgCl i suszeniu go w $120\text{ }^\circ\text{C}$;
- Analiza niklu strącanego w postaci kompleksu z dimetyloglioksymem (tzw. odczynnik Czugaiewa), osad wystarczy wysuszyć w około $110\text{ }^\circ\text{C}$.

W tym ćwiczeniu analizujemy próbkę zawierającą rozpuszczoną sól niklu, aby określić jego zawartość.

Nikiel(II) tworzy osad z dimetyloglioksymem ($\text{C}_4\text{H}_6(\text{NOH})_2$, związek organiczny). Tworzący się czerwony kompleks chelatowy wytrąca się ilościowo z roztworu o pH ustalonym w granicach 5 do 9 za pomocą buforu amonowego. Reakcja ta jest zilustrowana poniżej:



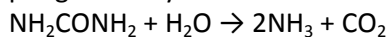
Chociaż z reakcji wynika, że następuje utrata tylko jednego protonu grupy oksymowej (NOH) każdej z cząsteczek dimetyloglioksymu, w rzeczywistości reakcja chelatowania polega na połączeniu niklu z poprzez cztery pary elektronowe atomów azotu, a nie przez elektrony atomów tlenu. Reakcja zachodzi w roztworze z dodatkiem buforu amonowego lub cytrynianowego, tak aby pH nie spadło poniżej 5. Przy zbyt niskim pH reakcja zaczyna przesunąć się w lewo, w kierunku tworzenia niezwiązanych jonów Ni^{2+} . Prowadzi to do rozpuszczania utworzonego wcześniej osadu $\text{Ni}(\text{dmg})_2$.

Dodatek jonów winianowych lub cytrynianowych przed strącaniem kompleksu zapobiega wpływom Cr, Fe i innych metali¹. Te aniony tworzą selektywnie silne, dobrze rozpuszczalne kompleksy z tymi metalami oraz zapobiegają utworzeniu nierozpuszczalnych wodorotlenków w warunkach pH eksperymentu.

Jako czynnik strącający stosuje się alkoholowy roztwór dimetyloglioksymu (*dmg*), bowiem *dmg* jest słabo rozpuszczalny w wodzie (0.063 g w 100 mL w $25\text{ }^\circ\text{C}$). Jest zatem bardzo ważne aby nie dodawać nadmiernej ilości *dmg*, gdyż może krystalizować wraz z chelatem. Ponadto sam kompleks także jest nieco rozpuszczalny w nadmiarze roztworu alkoholu w wodzie. Ten błąd można zminimalizować dodając możliwie nieduży nadmiar odczynnika strącającego. Jest to jednak trudne do oszacowania, bo zależy także od ilości domieszek, np. kobaltu, który tworzy kompleksy z *dmg* dobrze rozpuszczalne w wodzie.

¹W naszej analizie takich przeszkadzających jonów nie ma.

Osad kompleksu $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ jest "objętościowy", wydziela się w dużych ilościach. Trzeba zatem uważać na wielkość próbki, aby dało się ją potem łatwo odsączyć. Aby nieco zmniejszyć objętość osadu stosuje się niekiedy strącanie homogeniczne. Polega ono na ustaleniu pH na 3 do 4 i dodatku mocznika. Mieszaninę podgrzewamy do utworzenia amoniaku przez hydrolizę mocznika, zgodnie z reakcją:



Powolny wzrost stężenia amoniaku powoduje powolny wzrost pH i stopniowe wytrącanie kompleksu. W wyniku otrzymamy bardziej skomasowany, łatwiejszy do sączenia osad. W naszym doświadczeniu jednak pozostaniemy przy zwykłym powolnym dodawaniu amoniaku dla podniesienia pH. Po odfiltrowaniu i przemyciu osadu oraz jego wysuszeniu, z jego masy można policzyć zawartość niklu w pierwotnej próbce.

Odczynniki

1. Alkoholowy roztwór dimetylogliksymu (1%_{wag.});
2. 2 M HCl (w butelkach w głównym laboratorium);
3. 2 M wodny roztwór amoniaku (w butelkach w głównym laboratorium);

Procedura

1. Dwa (oznaczone przez siebie!) szklane sączki z dnem ze spieku szklanego, o gęstości G4 umieść w suszarce w 110 °C na 10-15 min, po czym umieść w eksykatorze pozostawiając do wystygnięcia na około 30 min i zważ je na wadze analitycznej.
2. W tym samym czasie pobierz dwie próbki w zlewkach na 600-800 mL. Dodaj do każdej 6 mL 2 M HCl.
3. Dodaj do zlewek wodę do objętości ok. 100 mL oraz po 100 mL 1% alkoholowego roztworu dimetylogliksymu. Mieszaninę podgrzej w łaźni wodnej do ok. 60°C, po czym dodawaj powoli, cały czas energicznie mieszając bagietką szklaną, 2M roztwór amoniaku (pamiętaj aby nie przekładać bagietki między próbkami!). Wytrąca się duża ilość czerwonego osadu. Na koniec powinno się wyraźnie czuć zapach amoniaku. Dodaj na wszelki wypadek jeszcze 2-3 mL amoniaku i pozostaw zlewki w łaźni na 15-30 min.
4. Przefiltruj zawartość zlewek przez szklane sączki G4, pod próżnią². Przemyj osad na sączku niewielką ilością wody destylowanej.
5. Przechowaj tygłe z osadem w eksykatorze do następnych ćwiczeń³.
6. Podczas następnych ćwiczeń umieść tygłe 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:

- W toku analizy używane są wysoce łatwopalne lotne rozpuszczalniki organiczne - etanol. W tym celu należy zachować wysoką ostrożność, unikać źródeł ognia. Odpady zlewać do odpowiednio oznaczonych pojemników.
- 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 i przekładać między zlewkami!
- Mała ilość osadu pozostałego na ściankach po sączeniu 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 lub z małym dodatkiem HCl.

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

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



Wagowe oznaczenie niklu w postaci dimetylogliksymianu niklu(II): a) próbka wydana do analizy, b) próbka zakwaszona 2 M HCl po dodaniu alkoholowego roztworu dimetylogliksymu, c) wytrącony osad $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ po zalkalizowaniu $\text{NH}_3(\text{aq})$, d) odsączony i wysuszony osad $\text{Ni}(\text{dmg})_2$. *Fot. dr W. Wrzeszcz.*

Obliczenia i sprawozdanie

Końcowy raport powinien zawierać masy pustych tygli szklanych, masy tygli z osadem, policzone masy osadów, wszelkie obliczenia prowadzące do wyniku końcowego oraz – jeśli to konieczne – jego krótką interpretację (omówienie). Wynik należy podać w gramach niklu w obu próbkach oraz średnią z tych dwóch wyników.

Stosunek masy atomowej niklu do masy cząsteczkowej jego chelatu z dimetylogliksymem (mnożnik analityczny) wynosi 0.2032.

Źródła:

<http://chemlab.truman.edu/CHEM222manual/pdf/nickelgrav.pdf> (2012-02-11)
podręczniki

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat: Wagowe oznaczanie niklu w postaci dimetyloglioksymianu niklu			
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 Ni w wydanej próbce [g]			