

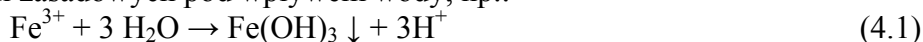
ĆWICZENIE 4

Usuwanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych metodą strącaniową

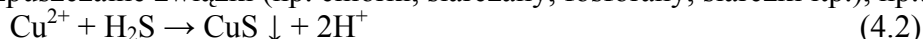
WPROWADZENIE

Oczyszczanie roztworów wodnych na drodze strącania związków chemicznych jest jednym z najprostszych i najtańszych sposobów usuwania pierwiastków. Proces ten wykorzystuje trzy typy reakcji. Są to:

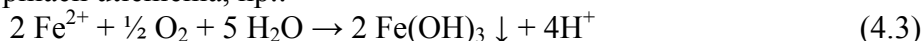
- *Hydroliza* – reakcje wytrącania wodorotlenków, uwodnionych tlenków, tlenków i soli zasadowych pod wpływem wody, np.:



- *Reakcje jonowe* – reakcje wytrącania osadów zachodzące pod wpływem odpowiednio dobranych odczynników strącających dodawanych do roztworu. W celu usunięcia jonów metali dodaje się łatwo rozpuszczalne substancje zawierające aniony (np. Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-}) tworzące z kationami metali trudno rozpuszczalne związki (np. chlorki, siarczany, fosforany, siarczki itp.), np.:

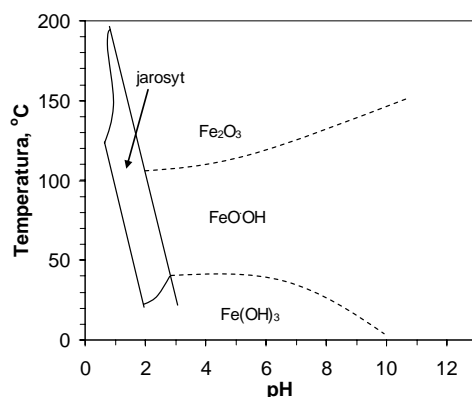


- *Reakcje strącania przez substancje utleniające (lub redukujące)* – reakcje wytrącania osadów (zwykle tlenków i wodorotlenków) zachodzące pod wpływem odpowiednio dobranych odczynników utleniających (lub redukujących) dodawanych do roztworu oraz w warunkach podwyższonej temperatury. Proces wykorzystuje większą podatność do hydrolizy jonów metali na wyższych stopniach utlenienia, np.:



Rozdział metali na drodze selektywnego strącania osadów jest możliwy, jeśli wartości rozpuszczalności i iloczynów rozpuszczalności związków znacznie się różnią.

Rozdzielanie metali przez wytrącanie wodorotlenków, tlenków czy soli zasadowych prowadzi się przy kontrolowanym pH roztworu. Proces hydrolizy wykorzystuje się najczęściej do usuwania jonów żelaza. Mogą one występować w formie Fe^{2+} lub Fe^{3+} , przy czym zachowanie obu postaci jest odmienne. Sole Fe(II) ulegają hydrolizie w roztworach o pH powyżej 8, podczas gdy sole Fe(III) hydrolizują już przy pH ok. 3,5. Fakt ten wykorzystuje się do selektywnego strącania niektórych wodorotlenków metali w obecności Fe^{2+} w roztworach kwaśnych (np. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ strąca się przy pH poniżej 2, jony Fe^{2+} pozostają w roztworze). Wodorotlenek żelaza(III) wytrąca się natomiast z roztworów kwaśnych zawierających także sole Ni(II), Co(II) czy Cu(II). Należy zauważyć, że w zależności od warunków prowadzenia procesu (pH, temperatura, obecność anionów i dodatkowych składników) jony Fe^{3+} mogą być wytrącane także w postaci: getytu $\text{FeO}\cdot\text{OH}$, jarosytu $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (gdzie: $\text{M} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+) lub hematytu Fe_2O_3 . Na rys.4.1 przedstawiono diagram równowagi wytrącania osadów żelaza(III) z roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ w funkcji pH i temperatury.



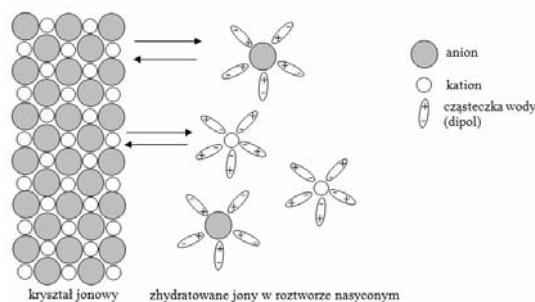
Rys.4.1. Diagram równowagi wytrącania osadów Fe(III) z 0.5M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ za pomocą KOH.

W praktyce podczas zobojętniania roztworów kwaśnych mieszaniny soli metali (np. siarczanowych) dość stężonym roztworem amoniaku następuje lokalny wzrost pH, co prowadzi do współstrącania wodorotlenków miedzi i cynku. Z kolei stopniowe dodawanie rozcieńzonego roztworu amoniaku prowadzi do strącania nie tylko wodorotlenku żelaza(III), ale także soli zasadowych miedzi i cynku, które przy wzroście stężenia amoniaku będą ulegać rozpuszczeniu z utworzeniem aminokompleksów $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ i $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Ze względu na znaczną adsorpcję jonów metali na rozwiniętej powierzchni bezpostaciowego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ konieczne jest ich dokładne wymycie z odfiltrowanego osadu.

Wytrącanie związku K_nA_m w roztworach wodnych można opisać równaniem:



W przypadku związków trudno rozpuszczalnych, po pewnym czasie ustala się stan równowagi pomiędzy kryształami substancji K_nA_m a jonami K^+ i A^- znajdującymi się w roztworze nasyconym¹ (rys.4.2).



Rys.4.2. Stan równowagi pomiędzy fazą stałą (kryształ jonowy) a roztworem nasyconym.

Stała równowagi K reakcji (4.4) jest opisana zależnością:

$$K = \frac{a_{\text{K}^+}^n \cdot a_{\text{A}^-}^m}{a_{\text{K}_n\text{A}_m}} \quad (4.5)$$

gdzie: a_{K^+} , a_{A^-} - aktywności, odpowiednio kationów K^+ i anionów A^- w roztworze

$a_{\text{K}_n\text{A}_m}$ - aktywność substancji K_nA_m

n , m – współczynniki stechiometryczne w równaniu (4.4)

¹ Roztwór nasycony zawiera maksymalną ilość substancji możliwą do rozpuszczenia w danych warunkach temperatury i ciśnienia.

Jeśli roztwór pozostaje w kontakcie z osadem K_nA_m (roztwór nasycony) to wartość mianownika w równaniu (4.5) jest wielkością stałą² w stałej temperaturze. Tym samym można ją włączyć do stałej K :

$$K \cdot a_{K_nA_m} = a_{K^+}^n \cdot a_{A^-}^m = L \quad (4.6)$$

gdzie: L – iloczyn rozpuszczalności substancji K_nA_m .

W przypadku roztworów rozcieńczonych (współczynniki aktywności jonów f są bliskie 1), aktywności³ można zastąpić stężeniami (molowymi):

$$L' = c_{K^+}^n \cdot c_{A^-}^m \quad (4.7)$$

Iloczyn rozpuszczalności (jako stała równowagi) jest wielkością stałą w stałej temperaturze. W roztworze nasyconym stałą jest więc iloczyn stężeń jonów podniesionych do odpowiednich potęg, natomiast same stężenia jonów pozostających ze sobą w stanie równowagi mogą się różnić. Stężenie jednego z jonów (np. K^+) może być znacznie obniżone przez dodanie nadmiaru drugiego jonu (tu: A^-). Przykładowo, chcąc usunąć z roztworu nasyconego $BaSO_4$ jak najwięcej jonów Ba^{2+} należy wprowadzić duży nadmiar jonów SO_4^{2-} w postaci dowolnej łatwo rozpuszczalnej soli (np. Na_2SO_4). W tych warunkach silnemu wzrostowi stężenia jonów SO_4^{2-} musi towarzyszyć obniżenie stężenia jonów Ba^{2+} by zachować stałą wartość iloczynu rozpuszczalności ($L_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$). Możliwość zmniejszenia w ten sposób rozpuszczalności wytrąconej soli wykorzystuje się często w chemii analitycznej (tzw. efekt wspólnego jonu).

Wartość L zdefiniowana równaniem (4.6) nosi nazwę *termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności*. Można ją obliczyć posługując się odpowiednimi funkcjami termodynamicznymi, podobnie jak inne stałe równowagi. W warunkach standardowych:

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{K^+}^n \cdot a_{A^-}^m}{a_{K_nA_m}} \quad (4.8)$$

gdzie: ΔG_r^o – zmiana entalpii swobodnej reakcji (4.4) w warunkach standardowych

R – stała gazowa; 8,31 J/(mol·K)

T – temperatura; 298K w warunkach standardowych

Uwzględniając zależność (4.6) można zapisać:

$$\Delta G_r^o = -RT \ln L \quad (4.9)$$

Zmianę entalpii swobodnej reakcji (4.4) oblicza się na podstawie standardowych entalpii tworzenia odpowiednich jonów i związków (przykładowe wartości podano w Tabeli 4.1):

$$\Delta G_r^o = n\Delta G_{K^+}^o + m\Delta G_{A^-}^o - \Delta G_{K_nA_m}^o \quad (4.10)$$

Tabela 4.1

Molowe standardowe entalpie swobodne tworzenia jonów i związków (298 K)

| Jon | ΔG^o , kJ/mol | Jon | ΔG^o , kJ/mol | Związek | ΔG^o , kJ/mol |
|-----------|-----------------------|-------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| Ag^+ | 77,11 | Cl^- | -131,23 | $Cu(OH)_2$ | -356,9 |
| Cu^{2+} | 65,0 | CO_3^{2-} | -527,81 | $Fe(OH)_3$ | -703,0 |
| Ni^{2+} | -48,31 | OH^- | -157,24 | $Ni(OH)_2$ | -442,46 |
| Pb^{2+} | -24,43 | PO_4^{3-} | -1018,70 | $PbSO_4$ | -808,25 |
| Zn^{2+} | -147,06 | S^{2-} | 85,8 | CuS | -48,9 |
| Fe^{3+} | -159,3 | SO_4^{2-} | -744,53 | $AgCl$ | -109,79 |

² Jeśli faza stała K_nA_m stanowi czystą substancję, wówczas jej aktywność jest równa 1.

³ $a = f \cdot c$

Dla dowolnej trudno rozpuszczalnej substancji jonowej (sole, wodorotlenki) iloczyn rozpuszczalności można wyznaczyć *eksperymentalnie* na podstawie znajomości stężeń jonów w roztworze nasyconym. Stężenia te oznacza się m.in. metodą konduktometryczną mierząc przewodnictwo właściwe ⁴ roztworu nasyconego.

Przewodnictwo właściwe κ nasyconego roztworu trudno rozpuszczalnej substancji jonowej K_nA_m można wyrazić za pomocą równania:

$$\kappa = c \Lambda_o \quad (4.11)$$

gdzie: c – stężenie substancji K_nA_m w roztworze nasyconym

Λ_o – graniczne przewodnictwo molowe ⁵ substancji K_nA_m .

Zgodnie z prawem Kohlrausha, molowe przewodnictwo graniczne elektrolitu jest równe sumie granicznych przewodnictw molowych jonów wchodzących w skład związku K_nA_m , odpowiednio: kationu K^+ i anionu A^- (λ_+^o , λ_-^o):

$$\Lambda_o = n\lambda_+^o + m\lambda_-^o \quad (4.12)$$

Przykładowe wartości granicznych molowych przewodności jonów podano w Tabeli 4.2.

Należy pamiętać, że równanie (4.11) można stosować wyłącznie w przypadku silnie rozcieńczonych elektrolitów, kiedy wartość przewodnictwa molowego osiąga wartość przewodnictwa granicznego.

Wartość przewodnictwa właściwego κ w równaniu (4.11) to wartość przewodnictwa właściwego nasyconego roztworu substancji w wodzie κ_R pomniejszona o wartość przewodnictwa wody stosowanej do sporządzenia roztworów κ_w :

$$\kappa = \kappa_R - \kappa_w \quad (4.13)$$

Tabela 4.2

Graniczne przewodnictwo molowe wybranych jonów (298 K)

| Kation | Graniczne przewodnictwo molowe kationu λ_+^o , S·cm ² /mol | Anion | Graniczne przewodnictwo molowe anionów λ_-^o , S·cm ² /mol |
|------------------|---|--------------------------------|---|
| Ag ⁺ | 61,9 | Cl ⁻ | 76,4 |
| Cu ²⁺ | 110 | CO ₃ ²⁻ | 138,6 |
| Ni ²⁺ | 104 | CrO ₄ ²⁻ | 170 |
| Pb ²⁺ | 141 | OH ⁻ | 197,8 |
| Zn ²⁺ | 106,3 | PO ₄ ³⁻ | 207 |
| Fe ³⁺ | 204 | SO ₄ ²⁻ | 159,9 |

Iloczyn rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych wodorotlenków można wyznaczyć na podstawie pomiarów pH ⁶ roztworu nasyconego. W tym przypadku, w układzie faza stała-roztwór wodny ustala się stan równowagi:



który opisuje się zależnością:

$$L_{M(OH)_n} = c_{M^{n+}} \cdot c_{OH^-}^n \quad (4.15)$$

Jeśli stężenie jonów OH⁻ w roztworze nasyconym jest równe c_{OH^-} , to stężenie jonów M^{n+} $c_{M^{n+}}$ wynosi. Wówczas iloczyn rozpuszczalności określony jest wzorem:

$$L_{M(OH)_n} = \frac{c_{OH^-}^{n+1}}{n} \quad (4.16)$$

⁴ Przewodnictwo właściwe – przewodnictwo elektryczne kostki sześcienniej elektrolitu o długości krawędzi 1 cm.

⁵ Graniczne przewodnictwo molowe Λ_o – przewodnictwo 1 mola elektrolitu znajdującego się w roztworze o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, kiedy stopień dysocjacji elektrolitu jest równy 1.

⁶ $pH = -\log c_{H^+}$

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest:

- wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych wodorotlenków ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) na podstawie pomiarów przewodnictwa oraz pH roztworów nasyconych
- ocena efektywności i selektywności usuwania jonów Fe^{3+} z mieszaniny soli $\text{Fe}(\text{III})$ i $\text{Cu}(\text{II})$ metodą strąceniową (za pomocą amoniaku)

MATERIAŁY I APARATURA

| | | |
|---|--------------------------|---|
| 4 zlewki 150 cm ³ | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 0.05 M CuSO_4 |
| 1 zlewka 50 cm ³ | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 0.05 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| 2 kolby stożkowe 250 cm ³ | | 10% NH_3 |
| 3 kolby miarowe 100 cm ³ | | NH_3 (stężony) |
| 1 pipeta 50 cm ³ | | 2 M CH_3COOH |
| 1 pipeta 25 cm ³ | | 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| 1 pipeta 10 cm ³ | | KI (stały) |
| 1 pipeta kalibrowana 10 cm ³ | | roztwór skrobi |
| 3 biurety 50 cm ³ | | SnCl_2 |
| cylinder miarowy 100 cm ³ | | HgCl_2 |
| 2 naczynka wagowe | | 2M H_2SO_4 |
| 2 łyżeczki | | mieszanina Zimmermanna-Reinhardta |
| 3 lejki małe | | 0,5 M KMnO_4 |
| 1 lejek duży | | |
| sączki | | |
| 2 mieszadła magnetyczne | | |
| pH-metr z elektrodą kombinowaną | | |
| konduktometr | | |
| kuchenka elektryczna | | |

WYKONANIE ĆWICZENIA

I. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych wodorotlenków

Iloczyn rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych wodorotlenków (w ćwiczeniu: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$) można wyznaczyć dwoma sposobami: na podstawie pomiarów przewodnictwa oraz pomiarów pH roztworów nasyconych.

- Przygotować pH-metr. W tym celu urządzenie należy wycechować (wg instrukcji znajdującej się przy mierniku) stosując wzorcowe roztwory buforowe o pH 7 i 10. Przed każdym pomiarem elektrodę pH-metryczną należy dokładnie wypłukać wodą destylowaną, a następnie osuszyć bibułą filtracyjną.

2. Przygotować elektrodę konduktometryczną. W tym celu elektrodę należy dokładnie wypłukać wodą destylowaną, a następnie osuszyć bibułą filtracyjną.
3. Wyznaczyć za pomocą konduktometru przewodnictwo właściwe wody destylowanej stosowanej jako rozpuszczalnik (instrukcja obsługi konduktometru znajduje się przy mierniku). Wyniki należy zanotować w Tabeli 4.3.
4. Odważyć ok. 0,5 g wodorotlenku (na wadze technicznej). Naważkę wsypać do zlewki o objętości 150 cm³, a następnie dodać 100 cm³ wody destylowanej.
5. W celu wypłukania rozpuszczalnych zanieczyszczeń mogących znajdować się w wodorotlenku, zlewkę należy umieścić na mieszadle magnetycznym na okres 5 min., po czym mieszadło wyłączyć, odczekać kilka minut, aby osad uległ sedymentacji, a następnie zdekantować roztwór z nad osadu. Czynności należy powtórzyć kilkakrotnie stosując każdorazowo świeżą porcję wody destylowanej.
6. Dobrze wymyty osad wodorotlenku należy zalać 100 cm³ wody destylowanej, zlewkę ustawić na mieszadle. Po upływie 10 min. mieszadło należy wyłączyć, odczekać kilka minut aby osad uległ sedymentacji. Do suchej zlewki o objętości 50 cm³ należy pobrać pipetą 25 cm³ roztworu z nad osadu (ostrożnie, by nie zaciągnąć cząstek osadu) i zmierzyć jego przewodnictwo właściwe oraz pH. Wyniki zapisać w Tabeli 4.3. Po pobraniu próbki, należy kontynuować mieszanie zawiesiny. Czynności należy powtarzać do uzyskania dwóch kolejnych jednakowych odczytów przewodnictwa i pH. Przed pomiarem przewodnictwa i pH elektrody należy każdorazowo przygotować wg procedury opisanej w punktach 1 i 2.

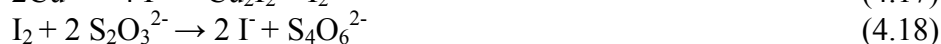
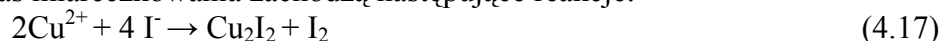
II. Ocena efektywności i selektywności usuwania jonów Fe³⁺ z mieszaniny soli Fe(III) i Cu(II) metodą strąceniową (za pomocą amoniaku)

1. Oznaczyć stężenie jonów Cu²⁺ i Fe³⁺ w roztworach siarczanowych metodami objętościowymi.

Oznaczanie stężenia jonów Cu²⁺ na drodze miareczkowania jodometrycznego

Do próbki elektrolitu o objętości 10 cm³ należy dodać kilka kropel stężonego roztworu amoniaku NH₃ do uzyskania granatowego zabarwienia. Następnie roztwór zobojętnić 2 M roztworem kwasu octowego CH₃COOH do zmiany zabarwienia z granatowego na niebieskie (roztwór intensywnie zamieszać), dodać stałego jodku potasu KI do uzyskania intensywnie brązowej barwy. Tak przygotowaną próbkę należy miareczkować 0,1M roztworem tiosiarczanu sodu Na₂S₂O₃ do otrzymania słomkowo-żółtej barwy. Dodaje się wówczas roztworu skrobi (roztwór miareczkowany zabarwia się na czarno lub granatowo) i kontynuuje się miareczkowanie do całkowitego odbarwienia roztworu.

Podczas miareczkowania zachodzą następujące reakcje:



Stężenie molowe jonów Cu²⁺ w roztworze oblicza się wg wzoru:

$$c_{Cu} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot v_{Na_2S_2O_3}}{v_P} \quad (4.19)$$

gdzie: $c_{Na_2S_2O_3}$ – stężenie roztworu $Na_2S_2O_3$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$v_{Na_2S_2O_3}$ – objętość roztworu $Na_2S_2O_3$, zużytego na miareczkowanie; cm^3

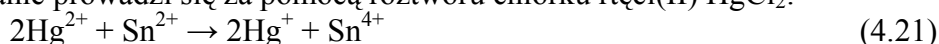
v_P – objętość próbki elektrolitu pobranej do miareczkowania; 10 cm^3

Oznaczanie stężenia jonów Fe^{3+} na drodze miareczkowania manganometrycznego

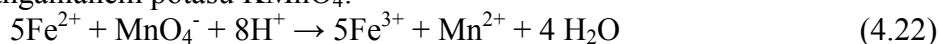
Oznaczanie stężenia jonów Fe^{3+} na drodze miareczkowania manganometrycznego jest możliwe po uprzednim zredukowaniu jonów $Fe(III)$ do $Fe(II)$ za pomocą chlorku cyny(II) $SnCl_2$ w środowisku kwaśnym:



Nadmiar użytego $SnCl_2$ należy usunąć, ponieważ reaguje on z jonami MnO_4^- . Usuwanie prowadzi się za pomocą roztworu chlorku rtęci(II) $HgCl_2$:



Powstający w reakcji chlorek rtęci(I) $HgCl$ (tzw. kalomel) wytrąca się w postaci białego jedwabistego osadu (nie przeszkadza w oznaczeniu). Próbkę miareczkuje się nadmanganianem potasu $KMnO_4$:



Do próbki elektrolitu o objętości 10 cm^3 należy dodać 10 cm^3 $2M H_2SO_4$, a następnie ogrzać do wrzenia na kuchenke elektrycznej. W czasie ogrzewania roztwór przybiera intensywnie żółtą barwę. Do gorącego roztworu (kolbkę zdjąć z kuchenki) należy dodawać powoli kroplami roztwór $SnCl_2$ (stałe mieszając) do zaniku żółtej barwy, po czym wprowadzić dodatkowo 1-2 krople nadmiaru $SnCl_2$. Po oziębieniu roztworu, należy dodać 50 cm^3 zimnej wody i 20 cm^3 roztworu $HgCl_2$, dokładnie wymieszać i pozostawić na 2 min. Następnie do analizowanej próbki dodaje się 5-8 cm^3 mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta⁷ i miareczkuje 0,5M roztworem $KMnO_4$ do pojawienia się blad różowego trwałego zabarwienia.

Stężenie molowe jonów Fe^{3+} w roztworze oblicza się wg wzoru:

$$c_{Fe} = 5 \cdot \frac{c_{KMnO_4} \cdot v_{KMnO_4}}{v_P} \quad (4.23)$$

gdzie: c_{KMnO_4} – stężenie roztworu $KMnO_4$, $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

v_{KMnO_4} – objętość roztworu $KMnO_4$, zużytego na miareczkowanie; cm^3

v_P – objętość próbki elektrolitu pobranej do miareczkowania; 10 cm^3

- Do zlewki o objętości 150 cm^3 odmierzyć pipetą 50 cm^3 roztworu siarczanu żelaza(III) $Fe_2(SO_4)_3$. Zmierzyć pH i przewodnictwo właściwe roztworu (po każdym pomiarze dokładnie wypłukać i delikatnie osuszyć bibułą elektrody). Ustawić zlewkę na mieszadle magnetycznym i uruchomić mieszanie roztworu. Następnie dodawać z biurety małymi porcjami ($0,5 \text{ cm}^3$) 10 cm^3 10% roztworu amoniaku $NH_3 \text{ aq}$, mierząc każdorazowo pH i przewodnictwo właściwe roztworu (przed wykonaniem pomiarów należy wyłączyć mieszadło i odczekać chwilę by wytrącony osad uległ sedymentacji). Po zakończeniu miareczkowania wytrącony osad $Fe(OH)_3$ należy przesączyć (osad na

⁷ Mieszanina Zimmermanna-Reinhardta zawiera: $MnSO_4$ (zapobiega utlenianiu jonów Cl^- przez MnO_4^-), H_3PO_4 (wiąże jony Fe^{3+} w bezbarwne kompleksy, co ułatwia uchwycenie punktu równoważnikowego podczas miareczkowania) i H_2SO_4 (zapewnia kwaśne środowisko reakcji).

sączku przemyć dokładnie rozcieńczonym roztworem amoniaku) gromadząc przesącz w kolbie miarowej o objętości 100 cm³ (uzupełnić wodą do kreski). Z otrzymanego roztworu pobrać próbki w celu oznaczenia zawartości jonów Fe³⁺ (wg pkt.1). Wyniki zanotować w Tabeli 4.4.

3. Do zlewki o objętości 150 cm³ odmierzyć pipetą 50 cm³ roztworu siarczanu miedzi(II) CuSO₄. Zmierzyć pH i przewodnictwo właściwe roztworu (po każdym pomiarze dokładnie wypłukać i delikatnie osuszyć bibułą elektrody). Ustawić zlewkę na mieszadle magnetycznym i uruchomić mieszanie roztworu. Następnie dodawać z biurety małymi porcjami (0,5 cm³) 10 cm³ 10% roztworu amoniaku NH₃ aq, mierząc każdorazowo pH i przewodnictwo właściwe roztworu (przed wykonaniem pomiarów należy wyłączyć mieszadło i odczekać chwilę by wytrącony osad uległ sedymentacji). Po zakończeniu miareczkowania roztwór przenieść ilościowo do kolby miarowej o objętości 100 cm³ (uzupełnić wodą do kreski), a następnie pobrać próbki w celu oznaczenia zawartości jonów Cu²⁺ (wg pkt.1). Wyniki zanotować w Tabeli 4.4.
4. Do zlewki o objętości 150 cm³ odmierzyć pipetą 25 cm³ roztworu siarczanu żelaza(III) Fe₂(SO₄)₃ i 25 cm³ roztworu siarczanu miedzi(II) CuSO₄. Zmierzyć pH i przewodnictwo właściwe roztworu (po każdym pomiarze dokładnie wypłukać i delikatnie osuszyć bibułą elektrody). Ustawić zlewkę na mieszadle magnetycznym i uruchomić mieszanie roztworu. Następnie dodawać z biurety małymi porcjami (0,5 cm³) 15 cm³ 10% roztworu amoniaku NH₃ aq, mierząc każdorazowo pH i przewodnictwo właściwe roztworu (przed wykonaniem pomiarów należy wyłączyć mieszadło i odczekać chwilę by wytrącony osad uległ sedymentacji). Po zakończeniu miareczkowania wytrącony osad Fe(OH)₃ należy przesączyć (osad na sączku przemyć dokładnie rozcieńczonym roztworem amoniaku) gromadząc przesącz w kolbie miarowej objętości 100 cm³ (uzupełnić wodą do kreski). Z otrzymanego roztworu pobrać próbki w celu oznaczenia zawartości jonów Cu²⁺ i Fe³⁺ (wg pkt.1). Wyniki zanotować w Tabeli 4.4.

OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

I. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych wodorotlenków

1. Obliczyć przewodnictwo właściwe nasyconych roztworów wodorotlenków κ . W tym celu od przewodnictwa roztworu κ_R należy odjąć przewodnictwo właściwe wody κ_w .
2. Zapisać równania reakcji dla równowag ustalających się w układzie między osadem wodorotlenku a roztworem nasyconym.
3. Na podstawie prawa Kohlrausha należy obliczyć przewodnictwo graniczne wodorotlenków A_0 . Graniczne molowe przewodnictwa odpowiednich jonów znajdują się w Tabeli 4.2.
4. Korzystając z równania (4.11) należy obliczyć stężenie nasyconych roztworów wodorotlenków c_I . Na podstawie równania reakcji (punkt 2) należy określić stężenia jonów w roztworze nasyconym, a następnie wyliczyć iloczyn rozpuszczalności L' (równanie (4.7)). Należy pamiętać o uzgodnieniu jednostek.

5. Na podstawie wartości pH roztworów nasyconych należy obliczyć: stężenia jonów OH^- c_{OH^-} ($K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$), stężenie roztworów nasyconych c_2 ($c_2 = c_{\text{M}^{n+}}$) oraz iloczyn rozpuszczalności wodorotlenków $L_{\text{M(OH)}_n}$ (równanie (4.16)).
6. Na podstawie danych termodynamicznych zamieszczonych w Tabeli 4.1 Należy obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenków L (równania (4.9)-(4.10)).
7. Porównać wartości iloczynów rozpuszczalności wyznaczonych doświadczalnie L' i $L_{\text{M(OH)}_n}$ z wartością obliczoną na podstawie danych termodynamicznych L . Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

II. Ocena efektywności i selektywności usuwania jonów Fe^{3+} z mieszaniny soli Fe(III) i Cu(II) metodą strącaniową (za pomocą amoniaku)

1. Na podstawie pomiarów przewodnictwa właściwego i pH roztworów siarczanów żelaza(III) i miedzi(II) oraz ich mieszaniny sporządzić wykresy zależności obu mierzonych wielkości od objętości roztworu amoniaku. Wyjaśnić różnice w przebiegu krzywych.
2. Na podstawie wyników miareczkowania określić stężenia początkowe i końcowe jonów Fe^{3+} i Cu^{2+} , a następnie obliczyć początkową i końcową masę metali w roztworach.
Uwaga! Podczas obliczeń wartości końcowych należy uwzględnić stopień rozcieńczenia roztworu: 2-krotny w przypadku pojedynczych soli, 4-krotny – w przypadku mieszaniny soli.
3. Obliczyć procentowy ubytek masy metali z roztworu. Ocenić efektywność i selektywność metody zastosowanej w badanym układzie.

Tabela 4.4
 Usuwanie jonów Fe^{3+} metodą strąceniową – wyniki pomiarów

| Roztwór | Objętość $NH_{3(aq)}$ cm^3 | Przewodnictwo właściwe roztworu, mS/cm | pH roztworu | Wyniki miareczkowania | |
|---------------------|------------------------------------|--|----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | | Początkowe | Końcowe |
| Fe^{3+} | 0 | | | $v_{KMnO_4} = \dots\dots\dots$ | $v_{KMnO_4} = \dots\dots\dots$ |
| | 0,5 | | | $c_{Fe} = \dots\dots\dots$ | $c_{Fe} = \dots\dots\dots$ |
| | 1 | | | $m_{Fe} = \dots\dots\dots$ | $m_{Fe} = \dots\dots\dots$ |
| | 1,5 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | . | | | $\Delta m_{Fe} = \dots\dots\dots$ | |
| | . | | | $\%_{Fe} = \dots\dots\dots$ | |
| | . | | | | |
| Cu^{2+} | 0 | | | $v_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots$ | $v_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots$ |
| | 0,5 | | | $c_{Cu} = \dots\dots\dots$ | $c_{Cu} = \dots\dots\dots$ |
| | 1 | | | $m_{Cu} = \dots\dots\dots$ | $m_{Cu} = \dots\dots\dots$ |
| | 1,5 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | . | | | $\Delta m_{Cu} = \dots\dots\dots$ | |
| | . | | | $\%_{Cu} = \dots\dots\dots$ | |
| | . | | | | |
| $Fe^{3+} + Cu^{2+}$ | 0 | | | $v_{KMnO_4} = \dots\dots\dots$ | $v_{KMnO_4} = \dots\dots\dots$ |
| | 0,5 | | | $c_{Fe} = \dots\dots\dots$ | $c_{Fe} = \dots\dots\dots$ |
| | 1 | | | $m_{Fe} = \dots\dots\dots$ | $m_{Fe} = \dots\dots\dots$ |
| | 1,5 | | | $v_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots$ | $v_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots$ |
| | 2 | | | $c_{Cu} = \dots\dots\dots$ | $c_{Cu} = \dots\dots\dots$ |
| | . | | | $m_{Cu} = \dots\dots\dots$ | $m_{Cu} = \dots\dots\dots$ |
| | . | | | $\Delta m_{Fe} = \dots\dots\dots$ | $\Delta m_{Cu} = \dots\dots\dots$ |
| | . | | | $\%_{Fe} = \dots\dots\dots$ | $\%_{Cu} = \dots\dots\dots$ |