

## Kapitola 8

# Argentometrie

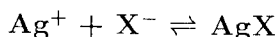
## 8.1 Teorie

### Srážecí titrace

Srážecí titrace jsou odměrné metody založené na srážecích reakcích. Adsorpce cizích i vlastních iontů na sraženinu, pomalé vylučování některých sraženin atd. způsobuje, že jen málo srážecích reakcí vyhovuje podmínkám jejich použitelnosti pro titrační stanovení. Srážecí titrace nemají proto takový význam jako ostatní metody odměrné analýzy. Nejčastěji se zde využívá vzniku málo rozpustných halogenidů a pseudohalogenidů stříbrných. Titračním činidlem při těchto metodách je roztok dusičnanu stříbrného, a proto hovoříme o **argentometrických titracích**.

### Argentometrie

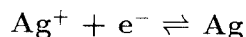
Při argentometrických titracích dochází vzájemnou reakcí halogenidu  $X^-$  a kationtu  $Ag^+$  ke tvorbě málo rozpustného halogenidu kovu dle reakce:



V bodě ekvivalence je koncentrace obou iontů dána součinem rozpustnosti  $K_s$  ( $AgX$ ) vzniklé soli. Bod ekvivalence se určuje buď vizuálně pomocí indikátorů viz kap. 8.2.1 – 8.2.4 nebo potenciometricky.

Průběh výše uvedené reakce se dá sledovat indikačními elektrodami, jejichž potenciál je závislý buď na koncentraci aniontu  $X^-$  nebo kationtu  $Ag^+$ . Nejčastěji se volí jako indikační elektroda elektroda stříbrná. Protože se během titrace mění koncentrace kationtu, mění se i potenciál indikační elektrody. Maximální změna je v bodě ekvivalence.

Elektrodovou reakci lze vyjádřit rovnicí:



a velikost potenciálu vypočítat ze vztahu:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Ag^+}$$

Potenciál indikační elektrody se srovnává s potenciálem referentní elektrody a měří se jejich rozdíl jako napětí elektrochemického článku.

## 8.2 Vybrané laboratorní úlohy

### Úkoly

- 1) Standardizace 0,05 M odměrného roztoku  $AgNO_3$  dle Mohra a Fajanse

- 2) Stanovení  $\text{Cl}^-$  dle Fajanse
- 3) Stanovení  $\text{Br}^-$  dle Mohra
- 4) Stanovení  $\text{Br}^-$  dle Volharda
- 5) Stanovení halogenidů (chloridů, jodidů a jejich směsi) s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence

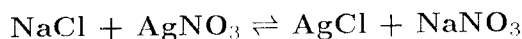
## 8.2.1 Standardizace 0,05 M odměrného roztoku $\text{AgNO}_3$ dle Mohra a Fajanse

### Chemikálie

Chlorid sodný, 0,05 M  $\text{AgNO}_3$ , 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0,2% fluorescein.

### Princip

Ke stanovení přesné koncentrace odměrného roztoku  $\text{AgNO}_3$  použijeme jako primární standard chlorid sodný.



$\text{NaCl}$  se titruje odměrným roztokem  $\text{AgNO}_3$  na indikátor chroman draselný při  $\text{pH} = 6-10$  (metoda dle Mohra) nebo na indikátor fluorescein (metoda dle Fajanse) při  $\text{pH} = 7$ .

### Metoda dle Mohra

Do titrovaného roztoku halogenidu se přidá chroman. Při titraci této směsi odměrným roztokem  $\text{AgNO}_3$  vzniká nejprve méně rozpustná bílá sraženina halogenidu stříbrného a po jeho úplném vyloučení teprve červenohnědá sraženina  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , což indikuje konec titrace. Množství chromanu v titrovaném roztoku musí být takové, aby vylučování sraženiny  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  nastalo v okamžiku, kdy koncentrace  $\text{Ag}^+$  dosáhla hodnoty odpovídající bodu ekvivalence.

### Metoda dle Fajanse

Indikátorem jsou organická barviva, která jsou v titrovaném roztoku ve formě aniontů nebo kationtů, jež se pak adsorbují na kladně nebo záporně nabitým povrchu sraženiny. Při titraci halogenidu odměrným roztokem  $\text{AgNO}_3$  jsou koloidní částice sraženiny před bodem ekvivalence titrace nabity záporně v důsledku adsorpce halogenidových aniontů. Za bodem ekvivalence se na sraženinu adsorbuje přebytek  $\text{Ag}^+$  a sraženina změní svůj náboj z negativního na pozitivní. Na kladně nabitě částice sraženiny se adsorbuje anion indikátoru, např. fluoresceinu. Při adsorpci indikátoru dochází ke změně jeho zbarvení.

### Výpočet navážky standardní látky

Na analytických vahách odvážíme s přesností na desetinu mg takové množství  $\text{NaCl}$ , aby po převedení navážky do 100 ml odměrné baňky, doplnění destilovanou vodou po značku a odpipetování 10 ml tohoto roztoku do titrační baňky odpovídalo množství  $\text{NaCl}$  spotřebě 10 ml 0,05 M  $\text{AgNO}_3$ .

## Postup

Navážku NaCl rozpustíme v kádince asi v 50 ml destilované vody, převedeme kvantitativně do odměrné baňky na 100 ml, baňku doplníme destilovanou vodou po značku a obsah baňky promícháme.

### Metoda dle Mohra

Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml tohoto roztoku, přidáme pipetou 1 ml 5%  $K_2CrO_4$  a objem v titrační baňce upravíme destilovanou vodou asi na 50 ml. Za stálého míchání pak přidáváme odměrný roztok 0,05 M  $AgNO_3$ . Titraci ukončíme, když se směs trvale zbarví do slabě červenohněda a tento odstín nezmizí ani po míchání.

Titraci provedeme 3×. Z průměrné spotřeby vypočteme přesnou koncentraci v mol/l (na 4 desetinná místa) odměrného roztoku.

### Metoda dle Fajanse

Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml připraveného roztoku chloridu sodného a přidáme 3 – 5 kapek fluoresceinu a objem v titrační baňce upravíme destilovanou vodou asi na 50 ml. Titrujeme za stálého míchání odměrným roztokem  $AgNO_3$ . V bodě ekvivalence se sraženina zbarví trvale růžově.

Titraci provedeme 3×. Z průměrné spotřeby vypočteme přesnou koncentraci v mol/l (na 4 desetinná místa) odměrného roztoku.

## 8.2.2 Stanovení $Cl^-$ dle Fajanse

### Chemikálie

0,05 M  $AgNO_3$ , 0,2% fluorescein, zásobní roztok  $Cl^- \approx 7,7$  mg/ml (dávkování vzorku  $\approx 10$  ml do 100 ml odměrné baňky)

### Princip

Jako u standardizace odměrného roztoku  $AgNO_3$ .

### Postup

Vzorek doplníme v odměrné baňce po rysku destilovanou vodou a obsah baňky promícháme.

Do titrační baňky odpipetujeme 15 ml připraveného roztoku chloridu sodného a přidáme 3-5 kapek fluoresceinu. Titrujeme za stálého míchání. V bodě ekvivalence se sraženina zbarví trvale růžově.

Titraci provedeme 3× a z průměrné spotřeby odměrného roztoku vypočteme obsah  $Cl^-$  v mg (na 1 desetinné místo) v původním vzorku.

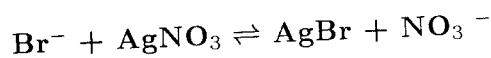
## 8.2.3 Stanovení $Br^-$ dle Mohra

### Chemikálie

0,05 M  $AgNO_3$ , 5%  $K_2CrO_4$ , zásobní roztok  $Br^- \approx 40$  mg/ml (dávkování vzorku  $\approx 10$  ml do 100 ml odměrné baňky).

## Princip

Dusičnan stříbrný sráží bromidy za vzniku bíložluté sraženiny:



V bodě ekvivalence se vyloučí červenohnědá sraženina  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

## Postup

Vzorek v odměrné baňce doplníme po rysku destilovanou vodou a důkladně promícháme.

Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml roztoku vzorku, přidáme pipetou 1 ml 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a objem v titrační baňce upravíme destilovanou vodou na 50 ml a titrujeme 0,05 M  $\text{AgNO}_3$  do červenohnědého zbarvení.

Titraci opakujeme celkem 3× a z průměrné spotřeby  $\text{AgNO}_3$  vypočteme obsah bromidů v původním vzorku v mg (na 1 desetinné místo).

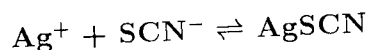
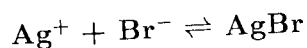
## 8.2.4 Stanovení $\text{Br}^-$ dle Volharda

### Chemikálie

0,05 M  $\text{AgNO}_3$ , 2 M  $\text{HNO}_3$ , 0,05 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (standardizovaný), nasycený (40%) roztok síranu amonnoželezitého, zásobní roztok  $\text{Br}^- \approx 40$  mg/ml (dávkování vzorku  $\approx 10$  ml do 100 ml odměrné baňky)

### Princip

Bromidy vysrážíme známým nadbytkem stříbrných iontů a nespoteřebované stříbrné ionty určíme zpětnou titrací thiokyanatanem. Stříbrné ionty se srážejí ionty thiokyanatanovými za přítomnosti železitých iontů (jako indikátoru) a bod ekvivalence se projeví červeným zbarvením (komplex  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ).



### Postup

Vzorek v odměrné baňce doplníme destilovanou vodou po rysku a obsah baňky promícháme.

Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml vzorku, přidáme z byrety 20 ml 0,05 M  $\text{AgNO}_3$ , dále asi 0,5 ml indikátoru ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a odměrným válečkem 2 ml 2 M  $\text{HNO}_3$ . Titrační baňkou důkladně mícháme a přebytek  $\text{AgNO}_3$  titrujeme 0,05 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  do trvalého červeného zbarvení.

Titraci provedeme 3× a z průměrné spotřeby vypočteme obsah  $\text{Br}^-$  v původním vzorku v mg (na 1 desetinné místo).