

## 15. ARGENTOMETRIE

Při srážecích titracích dochází vzájemnou reakcí halogenidu  $X^-$  a kationtu  $Ag^+$  k tvorbě málo rozpustného halogenidu stříbra podle rovnice :



V bodě ekvivalence jsou v roztoku vedle sraženiny halogenidu stříbrného i volné ionty halogenidové a stříbrné, jejichž rovnovážná koncentrace je definována součinem rozpustnosti  $K_s(AgX)$  vzniklé soli.

### 15.1. Potenciometrické stanovení titru odměrného roztoku 0,05 M $AgNO_3$ na standardní roztok NaCl (standardizace)

Při potenciometrické indikaci u srážecích argentometrických titrací se v průběhu titrace měří změny potenciálu indikační stříbrné elektrody v soustavě článku se srovnávací referenční elektrodou (nasycená kalomelová elektroda s kapalinovým můstkem  $KNO_3$  nebo merkurosulfátová elektroda). Potenciometrem se měří rozdíl potenciálů obou elektrod jako napětí elektrochemického článku. V bodě ekvivalence, kdy je změna potenciálu největší, dochází k tzv. potenciálovému skoku. Z polohy inflexního bodu na potenciometrické křivce v potenciálovém skoku se na ose  $x$  odečte spotřeba titračního činidla  $V_{ekv}$ .

K dávkování odměrného roztoku dusičnanu stříbrného slouží automatická byret, k vyhodnocení titrace grafický programovací jazyk LabVIEW. Standardizace se provádí na standardní roztok NaCl.

#### Příprava vzorku standardu:


- 1) Na analytických vahách odvážit s přesností na jednu desetinu mg přibližně 292 mg NaCl.  
 $M(NaCl) = 58,443 \text{ g/mol}$
- 2) Navážku rozpustit v 25 ml dest.  $H_2O$ , poté převést do odměrné baňky o  $V_0 = 100 \text{ ml}$ , doplnit dest.  $H_2O$  po rysku
- 3) Z takto připraveného roztoku pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml, vložit teflonové míchadlo a zředit 90 ml dest.  $H_2O$ .
- 4) Titraci provést 2× (titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{ekv}$ )
  - a) první titrace slouží k vymezení oblasti potenciálového skoku (titrační činidlo přidávat po  $\Delta V = 1 \text{ ml}$ , zaznamenávat změnu napětí v mV)
  - b) druhá titrace – v oblasti potenciálového skoku v rozpětí  $\pm 1,5 \text{ ml}$  přidávat titrační činidlo po  $\Delta V = 0,1 \text{ ml}$  zaznamenávat změnu napětí v mV)

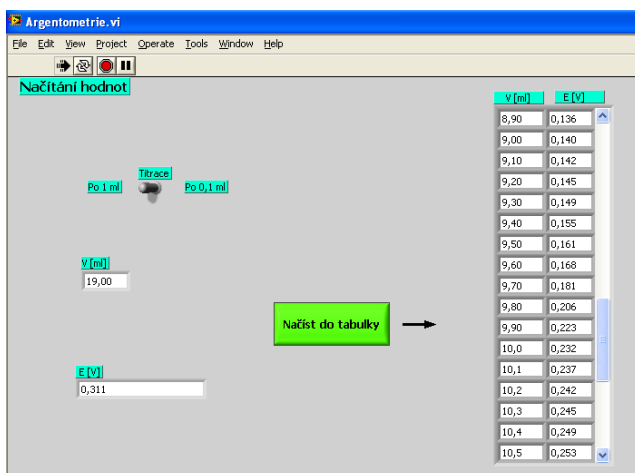
#### Práce s automatickou byretou:

- 1) Zapnout automatickou byretu tlačítkem *MAINS* na předním panelu.
- 2) Byretu naplnit otočením levého nasávacího šroubu doprava (zkontrolovat zda je přívodní hadička ponořena v roztoku 0,05M  $AgNO_3$ ).
- 3) Přepnout nasávací šroub do polohy „Dávkování titračního činidla“ otočením doleva.
- 4) Na předním panelu přístroje nastavit rychlost dávkování tlačítkem *SPEED* na 5.
- 5) Nastavit objem dávkování 0,1 ml stlačením modrého tlačítka (100  $\mu\text{l}$ ).
- 6) Provést titraci pomocí bílého tlačítka *START*.


#### LabVIEW- Standardizace odměrného roztoku:

- 1) Spustit program *Argentometrie* v PC
- 2) Zapnout propojovací modul zeleným tlačítkem, dojde k rozsvícení oranžové kontrolky

- 3) Elektrody ponořit do roztoku, zapnout míchačku, ponořit hadičku dávkovače (automatické byrety)
- 4) Spustit program stlačením ikony *Start* 
- 5) V okně s názvem *E (V)* se objeví hodnota naměřeného potenciálu. Stiskem tlačítka *Načíst do tabulky* zapsat tuto hodnotu do tabulky (hodnota potenciálu při objemu 0 ml)



- 11) Po vyplnění jednotlivých oken výpočtů odpovídajícími údaji pomocí tlačítka *Vypočítat* zjistit hodnotu koncentrace odměrného roztoku  $\text{AgNO}_3$  v mol/l.

- 12) Vypočítané hodnoty koncentrace a objem ekvivalence je potřeba zaznamenat do laboratorního deníku.  
 13) Poté kliknout na graf titrační křivky pravým tlačítkem myši a překopírovat obrázek grafu pomocí *Copy Data* do Wordu a uložit  
 14) V části programu *Ukončení měření* naměřená data uložit stisknutím tlačítka *Uložit*, soubor nejprve přejmenovat. Uložený soubor je k nalezení na disku C v souboru .txt.  
 15) Ukončit měření stiskem ikony Stop 

- 16) Měření provedeme 2×. Při druhém měření proměřit okolí bodu ekvivalence při dávkování 0,1 ml.

### Určování ekvivalenčního bodu potenciometrické titrace

- Bod ekvivalence lze určit: a) graficky – metodou tří rovnoběžek  
 b) početně

### GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ

V *Excelu* sestavit graf - titrační křivku, tj. závislost napětí  $U$  na objemu přidávaného titračního činidla  $V_{\text{AgNO}_3}$ . Grafické určení bodu ekvivalence provést proložení dvou rovnoběžek vodorovnými částmi potenciometrické křivky, rozpůlením vzdálenosti mezi nimi, proložení třetí rovnoběžky získaným středem a určením průsečíku této třetí rovnoběžky s titrační křivkou.

### POČETNÍ METODA URČOVÁNÍ INFLEXNÍHO BODU TITRAČNÍ KŘIVKY

Objem činidla odpovídající inflexnímu bodu titrační křivky  $V_{\text{ekv}}$  stanovit pomocí 2. diferencí následujícím způsobem.

Z naměřených hodnot sestavit tabulku:

V	$\Delta V$	E	$\Delta E$	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta E_2$
0,05 M $\text{AgNO}_3$					
ml	ml	mV	mV	mV/ml	mV

Závislost  $(\Delta U_2/\Delta V)^2 = f(V)$  nabývá v inflexním bodě nulové hodnoty. Spotřebu  $V_{\text{ekv}}$  odpovídající této nulové hodnotě vypočítat s použitím poslední kladné a první záporné hodnoty 2. difference podle vztahu:

$$V_{\text{ekv}} = V^+ + \Delta V \cdot \frac{(\Delta E^+)_2}{(\Delta E^+)_2 + |(\Delta E^-)_2|}$$

kde:  $V_{ekv}$  je objem činidla v ml odpovídající inflexnímu bodu titrační křivky,  
 $V^*$  je objem činidla v ml odpovídající poslední kladné 2. diferenci napětí  $\Delta E_2$ ,  
 $\Delta V$  je konstantní přídavek činidla v ml, který se přidává v oblasti ekvivalenčního bodu,  
 $\Delta E^*_2$  a  $\Delta E^-_2$  jsou poslední kladná a první záporná 2. diference  $E$ .

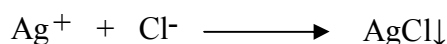
### Výpočet přesné koncentrace odměrného roztoku $AgNO_3$ :

$$c(AgNO_3) = \frac{m(NaCl)}{M(NaCl)} \cdot \frac{V_{pip}}{V_0} \cdot \frac{1}{V_{ekv}}$$

kde:  $m(NaCl)$  je navážka chloridu sodného;  
 $M(NaCl)$  je molární hmotnost chloridu sodného;  
 $V_{pip}$  je pipetovaný objem roztoku chloridu sodného;  
 $V_0$  je objem odměrné baňky;  
 $V_{ekv}$  je vypočtený bod ekvivalence

## 15.2. Potenciomerické stanovení chloridů v neznámém vzorku

Chloridy (stanovení pomocí argentometrické titrace v programu LabVIEW) reagují se stříbrnými ionty za vzniku bílé sraženiny chloridu stříbrného.

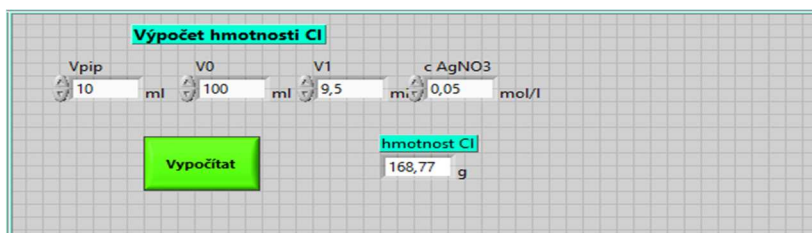



### Příprava vzorku:

- 1) Vzorek v odměrné baňce doplnit po rysku destilovanou vodou
- 2) Z takto připraveného roztoku pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml, vložit teflonové míchadlo a zředit 90 ml dest.  $H_2O$ .
- 3) Titraci provést 2× (titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{ekv}$ )

### Stanovení neznámého vzorku chloridů pomocí programu LabVIEW:

- 1) Opět spustit program *Argentometrie* v PC
- 2) Jednotlivé kroky opakovat dle předchozího měření, vždy počkat na ustálení potenciálu, poté načíst hodnotu potenciálu do tabulky (naskočí upozornění *Počkat na ustálení potenciálu*, odkliknout *OK*)
- 3) Titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{ekv}$
- 4) Poté načíst graf titrační křivky pomocí tlačítka *Načíst graf*.
- 5) Přejít k vyhodnocení titrace, stisknutím tlačítka *Vyhodnotit* (2×) se vypočítá objem bodu ekvivalence  $V1$  a načtou grafy první a druhé derivace (pravá hodnota  $V1$  je přesnější)
- 6) Po vyplnění jednotlivých oken odpovídajícími údaji provést výpočet hmotnosti chloridů (jako koncentraci odměrného roztoku vložíme hodnotu opsanou z předchozí části úlohy) pomocí tlačítka *Vypočítat*.



- 7) Vypočítané hodnoty je potřeba si opsat do laboratorního deníku
- 8) Poté kliknout na graf titrační křivky pravým tlačítkem myši a překopírovat obrázek grafu pomocí *Copy Data* do Wordu a uložit
- 9) V části programu *Ukončení měření* naměřená data uložit stisknutím tlačítka *Uložit*, soubor nejprve přejmenovat. Uložený soubor je k nalezení na disku C v souboru .txt.
- 10) Ukončit měření stiskem ikony Stop 
- 11) Měření provedeme 2×. Při druhém měření proměřit okolí bodu ekvivalence při dávkování 0,1 ml.

### Výpočet obsahu Cl v neznámém vzorku:

$$m(\text{Cl}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{ekv}} \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}} \cdot M(\text{Cl})$$

- kde:
- $c(\text{AgNO}_3)$  je koncentrace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného;
  - $M(\text{Cl})$  je molární hmotnost chloru,  $M(\text{Cl}) = 35,453 \text{ g/mol}$ ;
  - $V_{\text{pip}}$  je pipetovaný objem roztoku chloridu;
  - $V_0$  je objem odměrné baňky;
  - $V_{\text{ekv}}$  je vypočtený bod ekvivalence (pro chloridy)

### 15.3. Potenciometrické stanovení směsi Cl a I v neznámém vzorku

*Při srážecích titracích s potenciometrickou indikací lze stanovit ionty ve směsích, jestliže se součiny rozpustnosti postupně vznikajících sraženin liší řádově alespoň o  $10^3$ . Na titrační křivce se to projeví oddělenými potenciálovými skoky a víceesovitým tvarem.*

#### Příprava vzorku:

- 1) Vzorek v odměrné baňce doplnit po rysku destilovanou vodou
- 2) Z takto připraveného roztoku pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml, vložit teflonové míchadlo a zředit 90 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3) Titraci provést 2× (titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{\text{ekv}}$ )

První inflexní bod na titrační křivce určuje objem titračního činidla  $V_{\text{ekv1}}$  spotřebovaný na vysrážení jodidů, rozdíl mezi  $V_{\text{ekv2}}$  a  $V_{\text{ekv1}}$  určuje objem titračního činidla spotřebovaný na reakci s chloridovými anionty.

#### Stanovení neznámého vzorku chloridů a jodidů pomocí programu LabVIEW

- 1) Opět spustit program *Argentometrie* v PC
- 2) Jednotlivé kroky opakovat dle předchozích měření, vždy počkat na ustálení potenciálu, poté načíst hodnotu potenciálu do tabulky (naskočí upozornění *Počkat na ustálení potenciálu*, odkliknout *OK*)
- 3) Titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{\text{ekv}}$ . Pokud se stane, že jako hodnota potenciálu naskočí 0, musí se počkat na odezvu měřicího zařízení, tj. **nezaznamenávat hodnotu 0 do tabulky**)
- 4) Poté načíst graf titrační křivky pomocí tlačítka *Načíst graf*.
- 5) Přejít k vyhodnocení titrace, stisknutím tlačítka *Vyhodnotit* (2×) se vypočítá první objem bodu ekvivalence pro jodidy a zobrazí se grafy první a druhé derivace.
- 6) Druhý bod ekvivalence pro chloridy se vypočítá ručně. V tabulce je potřeba najít objem, který odpovídá druhému bodu ekvivalence. Hodnoty v okolí tohoto objemu přepsat do oken pro výpočet druhého bodu ekvivalence (objem i potenciál). Do okna *změna V* zadat hodnotu kroku (buď 1 ml nebo

0,1 ml). Po kliknutí na tlačítko *Vyhodnotit* získáme hodnoty druhé difference. Z těchto hodnot vybrat zápornou hodnotu následovanou kladnou, opsat je do oken E+, E- (E- opíšeme 2× bez znaménka). Do okénka V+ zadat hodnotu objemu, ke kterému náleží E+ a E-. Kliknout na tlačítko vyhodnotit 2×, spočítá se druhý bod ekvivalence pro chloridy. Tento výpočet probíhá podle vzorce:

$$V_{ekv} = V^+ + \Delta V \cdot \frac{(\Delta E^+)_2}{(\Delta E^+)_2 + |(\Delta E^-)_2|}$$

VCI	ECI	V	E
9,6	0,168		
VCI2	ECI2		E
9,7	0,181	V	-1,2
VCI3	ECI3		E
9,8	0,206	V	0,8
VCI4	ECI4		E
9,9	0,223	V	0,8
VCI5	ECI5		E
10	0,232	V	0,4
VCI6	ECI6		E
10,1	0,237	V	

Obrázek: Příklad výpočtu druhého bodu ekvivalence.

- 7) Po vyplnění jednotlivých kolonek pro výpočet hmotnosti chloridů a jodidů odpovídajícími údaji pomocí tlačítka *Vypočítat* získáme požadované hodnoty.

Výpočet probíhá podle rovnic:

**Výpočet obsahu I v neznámém vzorku:**

$$M(I) = 126,9 \text{ g/mol}$$

$$m(I) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V_{ekv1} \cdot \frac{V_0}{V_{pip}} \cdot M(I)$$

**Výpočet obsahu Cl v neznámém vzorku:**

$$M(Cl) = 35,453 \text{ g/mol}$$

$$m(Cl) = c(\text{AgNO}_3) \cdot (V_{ekv2} - V_{ekv1}) \cdot \frac{V_0}{V_{pip}} \cdot M(Cl)$$

kde:  $c(\text{AgNO}_3)$  je koncentrace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného;  
 $M(Cl)$  je molární hmotnost chloru;  
 $M(I)$  je molární hmotnost jodu;  
 $V_{pip}$  je pipetovaný objem neznámého roztoku chloridů a jodidů;  
 $V_0$  je objem odměrné baňky;  
 $V_{ekv1}$  je vypočítaný bod ekvivalence jodidů;  
 $V_{ekv2}$  je vypočítaný bod ekvivalence pro chloridy.

- 8) Vypočítané hodnoty je potřeba si opsat do laboratorního deníku
- 9) Poté kliknout na graf titrační křivky pravým tlačítkem myši a přkopírovat obrázek grafu pomocí *Copy Data* do Wordu a uložit
- 10) V části programu *Ukončení měření* naměřená data uložit stisknutím tlačítka *Uložit*, soubor nejprve přejmenovat. Uložený soubor je k nalezení na disku C v souboru .txt.
- 11) Ukončit měření stiskem ikony Stop
- 12) Měření provedeme 2×. Při druhém měření proměřit okolí bodu ekvivalence při dávkování 0,1 ml.

#### 15.4. Vyhodnocení analýzy

Při vyhodnocení stanovení  $\text{Cl}^-$  a směsi  $\text{Cl}^-$  a  $\text{I}^-$  v neznámém vzorku v protokolu do závěru uvést:

1. Hodnoty nalezených hmotností  $\text{Cl}^-$  v neznámém vzorku č.1 v mg zaokrouhlené na platný počet míst (početní i grafickou metodou).
2. Hodnoty nalezených hmotností  $\text{Cl}^-$  a  $\text{I}^-$  v neznámém vzorku č.2 v mg zaokrouhlené na platný počet míst (početní i grafickou metodou).
3. Srovnání grafické a početní metody určování inflexního bodu při argentometrickém stanovení.
4. Zdůvodnění možného chybného stanovení.