

## 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  $V_{ekv}$ .



#### Příprava vzorku:

$m_{navážky}(NaCl) = \text{cca } 292 \text{ mg}$

$M(NaCl) = 58,443 \text{ g/mol}$

navážku rozpustit v 25 ml dest.  $H_2O$

↓

převést do  $V_0 = 100 \text{ ml}$ , doplnit dest.  $H_2O$

↓

pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest.  $H_2O$

↓

titraci provést 2x (titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{ekv}$ )

- první titrace slouží k vymezení oblasti potenciálového skoku (titrační činidlo přidávat po  $\Delta V = 1 \text{ ml}$ , zaznamenávat změnu napětí v mV)
- 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:

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

## Postup stanovení koncentrace AgNO<sub>3</sub> pomocí pH-metru OP 205/01:

- 1) Zapnout pH-metr OP 205/01 tlačítkem **ON/OFF** (umístěný vzadu na přístroji).
- 2) Kádinku se vzorkem umístit na magnetickou míchačku, ponořit elektrody do roztoku a spustit míchání.
- 3) Na předním panelu nastavit měřenou veličinu – napětí v mV (stlačením černého tlačítka + **mV** v levém horním rohu).
- 4) Pomocí otočného šroubu **TEMP °C** nastavit teplotu.
- 5) Poté stlačit v pravém horním rohu černé tlačítko **Z** a pomocí otočného šroubu **ZERO** nastavit 0 na displeji.
- 6) Přepnout černým tlačítkem **A** na výběr oblasti měření a poté pomocí otočného šroubu **COMPENSATION** nastavit ručičku tak, aby byla v měřitelné oblasti.
- 7) Pro měření stlačit černé tlačítko **M**.
- 8) Odečíst naměřenou hodnotu následujícím způsobem – otočný šroub **COMPENSATION** udává řádově stovky mV (např. 1 = 100 mV, 5 = 500 mV), číslo zobrazené na předním měřicím panelu udává řádově desítky a jednotky mV, toto číslo je třeba vynásobit 100x a přičíst k číslu získanému pomocí tlačítka **COMPENSATION**.

## 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	$\Delta V$	U	$\Delta U$	$\Delta U/\Delta V$	$\Delta U_2$
0,05 M AgNO <sub>3</sub>					
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 prvé záporné hodnoty 2. difference podle vztahu:

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

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  $\Delta U_2$ ,  
 $\Delta V$  je konstantní přírůstek činidla v ml, který se přidává v oblasti ekvivalenčního bodu,  
 $\Delta U^+$  a  $\Delta U_2$  jsou poslední kladná a první záporná 2. diference  $U$ .

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

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

## 15.2. Potenciometrické stanovení chloridů v neznámém vzorku

### Příprava vzorku:

Vzorek v odm. baňce ( $V_0 = 100$  ml) doplnit po rysku dest.  $H_2O$

↓

pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest.  $H_2O$

↓

ponořit elektrody → titraci provést 2x (titraci ukončit po přidávku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající  $V_{ekv}$ )

### Výpočet obsahu Cl v neznámém vzorku:

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

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

## 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.*

### Příprava vzorku:

Vzorek v odm. baňce ( $V_0 = 100$  ml) doplnit po rysku dest.  $H_2O$

↓

pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest.  $H_2O$

↓

ponořit elektrody → titraci provést 2x

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

**Výpočet obsahu I v neznámém vzorku:**

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

$$m(I) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{ekv } 1} \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}} \cdot M(I)$$

**Výpočet obsahu Cl v neznámém vzorku:**

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

$$m(\text{Cl}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot (V_{\text{ekv } 2} - V_{\text{ekv } 1}) \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}} \cdot M(\text{Cl})$$

#### **15.4. Vyhodnocení analýzy**

Při vyhodnocení stanovení Cl- a směsi Cl- a I- v neznámém vzorku v protokolu do závěru uvést:

- 1. Hodnoty nalezených hmotností Cl- v neznámém vzorku č.1 v mg zaokrouhlené na platný počet míst (početní i grafickou metodou).**
- 2. Hodnoty nalezených hmotností Cl- a 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.**