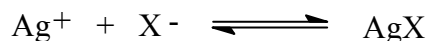


15. ARGENTOMETRIE

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)

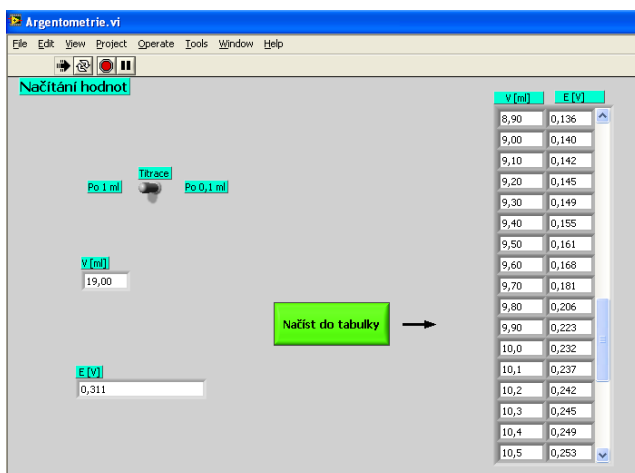
Práce s automatickou byretou:

- 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 μl).
- 6) Provést titraci pomocí bílého tlačítka *START*.

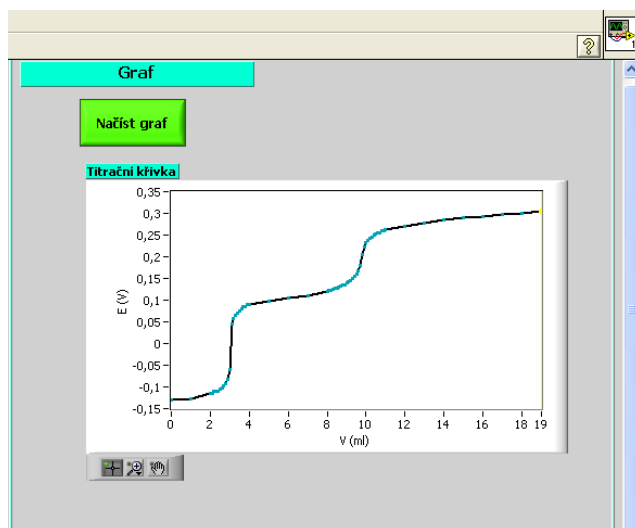
LabVIEW- Standardizace odměrného roztoku:

- 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)




- 6) Pomocí automatické byrety přidat do roztoku 1 ml AgN
- 7) Počkat na ustálení potenciálu, poté načíst hodnotu potenciálu do tabulky (naskočí upozornění *Počkat na ustálení potenciálu*, odkliknout *OK*)
- 8) Pokračovat s přidáváním odměrného roztoku po 1 ml, načítat jednotlivé hodnoty do tabulky (pokud se stane, že jako hodnota potenciálu naskočí 0, musí se počkat na odezvu měřícího zařízení, tj. **nezaznamenávat hodnotu 0 do tabulky**)
- 9) Po přidávku přibližně 20 ml přidavku odměrného roztoku, načíst graf titrační křivky pomocí tlačítka *Načíst graf*.



- 10) Přejít k části programu *Vyhodnocení titrace*. Stisknutím tlačítka *Vyhodnotit* (2×) se vypočítá objem bodu ekvivalence *V1* a načtou grafy první a druhé derivace (pravá hodnota *V1* je přesnější)



- 11) Po vyplnění jednotlivých oken výpočtů odpovídajícími údaji pomocí tlačítka *Vypočítat* zjistit hodnotu koncentrace odměrného roztoku 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_{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_{ekv} stanovit pomocí 2. diferencí následujícím způsobem.

Z naměřených hodnot sestavit tabulku:

V	ΔV	E	ΔE	$\Delta E/\Delta V$	ΔE_2
0,05 M 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_{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 ΔE_2 ,
 ΔV je konstantní přídavek činidla v ml, který se přidává v oblasti ekvivalenčního bodu,
 ΔE^*_2 a ΔE^-_2 jsou poslední kladná a první záporná 2. diference E .

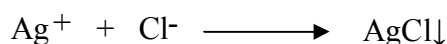
Výpočet přesné koncentrace odměrného roztoku $AgNO_3$:

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

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.

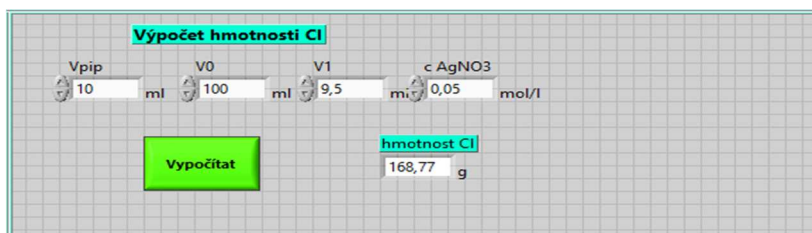



Příprava vzorku:

- 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 $2 \times$ (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* ($2 \times$) 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:

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

- kde:
- $c(AgNO_3)$ je koncentrace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného;
 - $M(NCl)$ je molární hmotnost chloru, $M(Cl) = 35,453 \text{ g/mol}$;
 - V_{pip} je pipetovaný objem roztoku chloridu;
 - V_0 je objem odměrné baňky;
 - V_{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. H_2O .
- 3) Titraci provést 2× (titraci ukončit po přidavku dvojnásobného množství odměrného roztoku, než je množství odpovídající V_{ekv})

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.

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_{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	V	E
9,7	0,181	V	E
9,8	0,206	V	E
9,9	0,223	V	E
10	0,232	V	E
10,1	0,237	V	E

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 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.