

Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

Argentometria

28. Przygotowanie mianowanego roztworu azotanu(V) srebra(I) o stężeniu

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,05 \text{ mol/l (z odważki czystej soli)}$$

Dostatecznie czysty azotan(V) srebra(I) spełnia warunki stawiane substancjom podstawowym i może służyć do przygotowywania roztworów mianowanych. Mianowany roztwór AgNO_3 można sporządzić bezpośrednio przez rozpuszczenie w wodzie dokładnej odważki AgNO_3 i uzupełnienie wodą w kolbie miarowej.

Do przygotowania 0,5 litra roztworu AgNO_3 o stężeniu dokładnie 0,05 mol/l należy odważyć na wadze analitycznej 4,247 g czystej soli, przenieść ją ilościowo do kolby miarowej o pojemności 0,5 litra i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

Można odważyć nieco inną ilość soli (w granicach 4 - 4,5 g, z dokładnością do 0,1 mg), rozpuścić ją w kolbie miarowej o pojemności 0,5 litra dopełniając wodą destylowaną do kreski miarowej i obliczyć dokładne stężenie c_{AgNO_3} roztworu AgNO_3 ze wzoru:

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3} \cdot v}$$

gdzie

m_{AgNO_3} - masa odważki AgNO_3 [g]

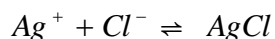
$M_{\text{AgNO}_3} = 169,88 \text{ g/mol}$

v - objętość roztworu (pojemność kolby miarowej – 0,5 l) [l]

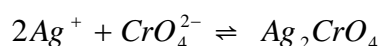
Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
AgNO_3 (stały)	Może intensyfikować pożar; utleniacz. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
AgNO_3 (roztwór 0,05 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

29. Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Zasadą metody Mohra jest reakcja wytrącania z roztworu zawierającego jony Cl^- osadu $AgCl$ za pomocą roztworu $AgNO_3$ o dokładnie znanym stężeniu:



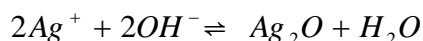
Jako wskaźnika używa się roztworu K_2CrO_4 . Gdy cała ilość jonów Cl^- zostanie wytrącona, nadmiar roztworu $AgNO_3$ wytrąca chromian srebra, którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania:



Odczyn roztworu powinien być obojętny lub słabo alkaliczny (pH w granicach 6,5 - 10,5). W środowisku kwaśnym chromian jako sól słabego kwasu reaguje z jonami wodorowymi. Równowaga reakcji:



przesuwa się w prawo i osad chromianu srebra ulega rozpuszczeniu. Z kolei w roztworach alkalicznych ($pH > 10,5$) następuje wytrącenie tlenku srebra:



Jeśli badany roztwór jest kwaśny, można go zobojętnić wodorowęglanem sodu lub boraksem.

Metody Mohra nie można stosować w obecności następujących substancji:

- anionów tworzących w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebrne, takich jak bromki, jodki, fosforany, arseniany, węglany
- kationów, tworzących trudno rozpuszczalne chromiany, np. baru czy ołowiu
- substancji redukujących azotan srebra do metalicznego srebra, np. jonów żelaza(II).

Nie można również stosować tej metody do oznaczania chlorków kationów dających kwaśny odczyn w wyniku reakcji hydrolizy, np. chlorków bizmutu, glinu, cynku, cyny. Przy $pH = 7$ strącają się zasadowe sole tych kationów, zawierające w swym składzie jon chlorkowy.

Metodą Mohra można oznaczać chlor wyłącznie w postaci chlorków. Chlorany(V), chlorany(VII) i większość organicznych związków chloru nie reaguje w tych warunkach z azotanem srebra. Metodę można stosować dopiero po przeprowadzeniu chloru zawartego w tych związkach w jon chlorkowy.

Wykonanie oznaczenia

Zadanie kontrolne dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolbek stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml, dodać 1 ml 5 % roztworu K_2CrO_4 jako wskaźnika i miareczkować mianowanym roztworem $AgNO_3$ do wystąpienia kremowego zabarwienia roztworu nie znikającego przez około 20 sekund.

Ustalenie punktu końcowego miareczkowania ułatwia porównanie miareczkowanego roztworu z tzw. świadkiem, czyli roztworem porównawczym zawierającym osad $AgCl$ ze wskaźnikiem.

Zawartość chlorków (m_{Cl}) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{Cl} = c_{AgNO_3} \cdot v_{AgNO_3} \cdot M_{Cl} \cdot w \text{ [g]}$$

gdzie

c_{AgNO_3} - stężenie mianowanego roztworu $AgNO_3$ (0,050 mol/l)

v_{AgNO_3} - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu $AgNO_3$ [l]

$M_{Cl} = 35,45$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$AgNO_3$ (roztwór 0,05 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
$NaCl$ (roztwór 0,25–0,05 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

30. Oznaczanie bromków (lub chlorków) metodą Fajansa

Zasadą metody Fajansa jest, analogicznie jak w metodzie Mohra, reakcja wytrącania z roztworu zawierającego jony Br^- lub Cl^- osadu $AgBr$ lub $AgCl$ za pomocą roztworu $AgNO_3$ o dokładnie znanym stężeniu, z tym że jako wskaźnika używa się fluoresceiny. Jest to wskaźnik adsorpcyjny i zmiany barwy obserwuje się nie w roztworze, ale na powierzchni osadu.

Tą metodą można oznaczać bromki lub chlorki tylko w roztworach obojętnych (w kwaśnych roztworach jony wodorowe wiązałyby zaadsorbowane jony fluoresceiny na niezdisocjowane cząsteczki kwasu, powodując tym samym odbarwienie się osadu). Chlorki można miareczkować w roztworach słabo kwaśnych przy użyciu dichlorofluoresceiny jako wskaźnika.

Ponieważ zmiany barwy obserwuje się na powierzchni osadu, ważne jest aby ta powierzchnia była jak największa, a więc aby osad nie był zbyt skoagulowany. Z tego powodu nie jest pożądana obecność w roztworze większych ilości elektrolitów, zwłaszcza zawierających jony dwu- lub trójwartościowe. Roztwór miareczkowany nie powinien być też zbyt stężony, gdyż ułatwiałoby to koagulację osadu.

Wykonanie oznaczenia

Roztwór zadania kontrolnego rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 100 ml i dobrze wymieszać. Do trzech kolb stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml analizowanego roztworu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml. Po dodaniu kilku kropel 0,1 % wodnego roztworu soli sodowej fluoresceiny miareczkować mianowanym roztworem $AgNO_3$. Tuż przed końcem miareczkowania następuje koagulacja osadu. Od tej chwili dodaje się roztwór azotanu srebra kroplami, energicznie mieszając, aż do zabarwienia się osadu na czerwono.

Zawartość bromków (lub chlorków) m_{Br} (m_{Cl}) w zadaniu kontrolnym oblicza się analogicznie jak w metodzie Mohra.

$$m_{Br} = c_{AgNO_3} \cdot v_{AgNO_3} \cdot M_{Br} \cdot w \quad [g]$$

$$m_{Cl} = c_{AgNO_3} \cdot v_{AgNO_3} \cdot M_{Cl} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

c_{AgNO_3} - stężenie mianowanego roztworu $AgNO_3$ (0,050 mol/l)

v_{AgNO_3} - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu $AgNO_3$ [l]

$M_{Br} = 79,90$ g/mol

$M_{Cl} = 35,45$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$AgNO_3$ (roztwór 0,05 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
KBr (roztwór 0,25–0,05 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
NaCl (roztwór 0,25–0,05 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

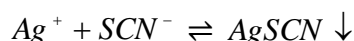
31. Przygotowanie i nastawianie roztworu tiocyjanianu amonu o stężeniu

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,05 \text{ mol/l} \quad \text{na mianowany roztwór azotanu(V) srebra(I)}$$

Tiocyanian amonu jest substancją higroskopijną, toteż nie można przyrządzić jego roztworów mianowanych przez rozpuszczenie odważki czystej soli i uzupełnienie wodą w kolbie miarowej. Sporządza się roztwór o stężeniu przybliżonym i nastawia się jego miano na mianowany roztwór AgNO_3 .

W celu przygotowania 0,25 l roztworu NH_4SCN o stężeniu około 0,05 mol/l należy odważyć do zlewki na wadze technicznej 1 g soli i rozpuścić ją w wodzie, rozcieńczając do 0,25 l.

W celu nastawienia miana roztworu tiocyjanianu amonu miareczkuje się nim dokładnie odmierzone objętości mianowanego roztworu AgNO_3 wobec soli żelaza(III) jako wskaźnika. Podczas oznaczania miana zachodzi reakcja:



Pierwsza kropla nadmiaru NH_4SCN z jonami żelaza(III) tworzy czerwone zabarwienie pochodzące od tiocyjanianowych kompleksów żelaza(III).

Sposób wykonania

Aby ustalić miano roztworu NH_4SCN należy odpipetować do trzech kolb stożkowych po 20 (lub 25) ml mianowanego roztworu AgNO_3 , dodać 100 ml wody i miareczkować roztworem NH_4SCN , którego miano się ustala, wobec soli żelaza(III) jako wskaźnika do wystąpienia czerwonego zabarwienia.

Stężenie nastawianego roztworu NH_4SCN ($c_{\text{NH}_4\text{SCN}}$) obliczyć ze wzoru:

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot v_{\text{AgNO}_3}}{v_{\text{NH}_4\text{SCN}}} \quad [\text{mol/l}]$$

gdzie

c_{AgNO_3} - stężenie mianowanego roztworu AgNO_3 [mol/l]

v_{AgNO_3} - objętość roztworu AgNO_3 (20 lub 25 ml) [l]

$v_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu NH_4SCN [l]

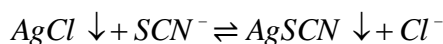
Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
AgNO ₃ (roztwór 0,05 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
NH ₄ SCN (stały)	Działa szkodliwie po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania. Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
NH ₄ SCN (roztwór 0,05 mol/l)	Działa szkodliwie po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania. Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

32. Oznaczanie bromków metodą Volharda

Metoda Volharda jest bezpośrednią metodą oznaczania jonów srebra za pomocą miareczkowania kwaśnego roztworu zawierającego jony srebra mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu (lub potasu) w obecności jonów Fe^{3+} jako wskaźnika.

Metodę tę, jako metodę pośrednią, można wykorzystać do oznaczania chlorków, bromków lub jodków w środowisku kwaśnym. Polega ona na strąceniu odpowiedniego halogenku nadmiarem mianowanego roztworu azotanu srebra i odmiareczkowaniu nadmiaru jonów srebra mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu. Wskaźnikiem są jony Fe^{3+} dodane w postaci zakwaszonego roztworu siarczanu(VI)amoni i żelaza(III) (tradycyjnie – ałun żelazowoamoniowy $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), które tworzą z pierwszą kroplą nadmiaru roztworu tiocyjanianu czerwony kompleks $Fe(SCN)^{2+}$.

W przypadku oznaczania chlorków metodą Volharda występuje pewna trudność. Ponieważ tiocyjanian srebra ($Ir_{AgSCN} = 6,8 \cdot 10^{-12}$) jest trudniej rozpuszczalny niż chlorek srebra ($Ir_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) to nadmiar jonów SCN^- reaguje z $AgCl$ wypierając jon chlorkowy:



Uniemożliwia to dokładne ustalenie końca miareczkowania, ponieważ w wyniku powyższej reakcji znika czerwone zabarwienie $Fe(SCN)^{2+}$ pojawiające się w PK miareczkowania. Aby temu zapobiec, należałoby odsączyć osad $AgCl$ przed rozpoczęciem miareczkowania tiocyjanianem, albo dodać przed miareczkowaniem niewielką ilość cieczy nie mieszającej się z wodą – np. nitrobenzenu, chloroformu czy tetrachlorku węgla. Nitrobenzen lepiej zwilża osad niż woda (adsorbuje się na powierzchni cząstek osadu $AgCl$) i oddziela fazę stałą od roztworu wodnego, zapobiegając w ten sposób niepożądaną reakcją jonów SCN^- z osadem $AgCl$.

W przypadku oznaczania metodą Volharda bromków lub jodków omówiona trudność nie występuje, ponieważ zarówno $AgBr$ jak i AgI są trudniej rozpuszczalne niż $AgSCN$.

Wykonanie oznaczenia

Zadanie kontrolne dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolbek stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml, dodać 20 ml

2-molowego HNO_3 oraz 50 ml mianowanego roztworu $AgNO_3$ (roztwór mianowany należy dodawać z biurety albo za pomocą pipety jednomiarowej o pojemności 50 ml). Następnie dodać około 2 ml wskaźnika (nasycony na zimno roztwór $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ rozcieńczony 2-molowym roztworem HNO_3 w stosunku objętościowym 1:1) i odmiareczkować nadmiar jonów srebra mianowanym roztworem NH_4SCN o stężeniu rzędu 0,05 mol/l aż do wystąpienia trwałego czerwonego zabarwienia.

Zawartość bromków (m_{Br}) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{Br} = (c_{AgNO_3} \cdot v_{AgNO_3} - c_{NH_4SCN} \cdot v_{NH_4SCN}) \cdot M_{Br} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

c_{AgNO_3} - stężenie mianowanego roztworu $AgNO_3$ [mol/l]

v_{AgNO_3} - objętość (odmierzona dokładnie z biurety) roztworu $AgNO_3$ [l]

c_{NH_4SCN} - stężenie mianowanego roztworu NH_4SCN [mol/l]

v_{NH_4SCN} - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu NH_4SCN [l]

$M_{Br} = 79,9$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
$AgNO_3$ (roztwór 0,05 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
NH_4SCN (roztwór 0,05 mol/l)	Działa szkodliwie po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania. Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
$NaBr$ (roztwór 0,25–0,05 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

