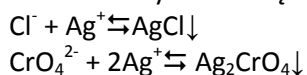


13A. Strąceniowe oznaczanie srebra. Porównanie metod Fajansa i Volharda

Do najważniejszych metod strąceniowych w analizie miareczkowej (wolumetrycznej) zalicza się te, w których jako titranta używa się mianowanego roztworu azotanu(V) srebra. Metody te nazywamy metodami argentometrycznymi. W trakcie miareczkowania próbek wydziela się bardzo słabo rozpuszczalny produkt reakcji, najczęściej jest to osad halogenków srebra. Najpopularniejsze są trzy metody, nazwane od ich odkrywców: metoda Mohra¹, Volharda² i Fajansa³. Różnią się one zasadniczo sposobem detekcji punktu końcowego miareczkowania. We wszystkich stosuje się mianowany roztwór AgNO_3 , a w metodzie Volharda dodatkowo mianowany roztwór KSCN lub NH_4SCN .

Metoda Mohra – tworzenie się barwnego osadu w punkcie końcowym miareczkowania. Metoda pozwala oznaczać jony chlorkowe i/lub bromkowe w roztworze poprzez miareczkowanie próbki mianowanym roztworem AgNO_3 . Wskaźnikiem są jony chromianowe, np. chromian potasowy, K_2CrO_4 . Metoda Mohra nie nadaje się do oznaczania jonów I^- oraz SCN^- , ponieważ osady jodku srebra oraz rodanku srebra silnie adsorbują jony chromianowe, przez co punkt końcowy miareczkowania może zostać zafałszowany lub być niejednoznaczny. Przeszkadzają również aniony strącające srebro, m.in. S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , kationy strącające chromiany, m.in. Ba^{2+} i Pb^{2+} oraz reduktory, które mogłyby zredukować Ag^+ do metalicznego srebra.

Założmy, że oznaczamy jony chlorkowe azotanem srebra w obecności jonów chromianowych. Chlorek srebra jest trudniej rozpuszczalny od chromianu srebra ($\text{p}K_{\text{so,AgCl}} = 10$, $\text{p}K_{\text{so,Ag}_2\text{CrO}_4} = 11.9$) i jego początkowe stężenie jest znacznie większe od stężenia jonów chromianowych, zatem najpierw zacznie wytrącać się AgCl . W momencie kiedy wszystkie chlorki przereagują z titrantem, nadmiar srebra reaguje z jonami chromianowymi tworząc czerwono-brązowy osad chromianu srebra, Ag_2CrO_4 .



Stężenie wskaźnika ma znaczenie. Osad Ag_2CrO_4 powinien zacząć się wytrącać w punkcie równoważnikowym miareczkowania, tzn. kiedy mamy nasycony roztwór AgCl :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{so,AgCl}}} = 10^{-5} \text{ M}$$

Po podstawieniu tej wartości do $K_{\text{so,Ag}_2\text{CrO}_4}$, można wyliczyć, że stężenie chromianów powinno wynosić około 0,011 M. Jeżeli stężenie chromianów będzie większe, to osad Ag_2CrO_4 zacznie wytrącać się przed PR miareczkowania (błąd ujemny), a gdy mniejsze to po PR (błąd dodatni). W praktyce używa się roztworów bardziej rozcieńczonych, tzn. około 0,004 M, ponieważ przy większych stężeniach chromianów roztwór miareczkowany przyjmuje intensywnie żółte zabarwienie i utrudnia zauważenie wytrącanie się chromianu srebra. W takim wypadku należy liczyć się z większym zużyciem azotanu srebra – przemiareczkowaniem próbki (błąd dodatni miareczkowania).

Metoda Mohra ma pewne ograniczenia: środowisko musi być obojętne lub słabo zasadowe (pH od 6,5 do 9), bowiem w środowisku kwaśnym jony chromianowe przechodzą w dwuchromianowe:



zaś dwuchromian srebra jest rozpuszczalny w wodzie, zatem nie wytrąci się chromian srebra. Z kolei w środowisku zasadowym srebro wytrąci się jako wodorotlenek przechodzący w tlenek srebra:



Kwaśne próbki można neutralizować przez dodatek węglanu wapnia lub wodorowęglanu sodu, natomiast alkaliczne poprzez dodatek kwasu octowego, a następnie węglanu wapnia. Obojętne (lub słabo alkaliczne) środowisko jest jedną z wad tej metody, bo przeszkadzają w niej wszelkie jony metali przejściowych, tworzące barwne wodorotlenki.

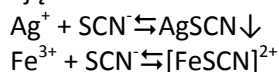
¹ Karl Friedrich Mohr (1806-1879) – niemiecki farmaceuta i chemik. Wynalazł sól zwaną solą Mohra. Twórca i konstruktor wagi do oznaczania ciężaru właściwego cieczy (waga Mohra).

² Jacob Volhard (1834-1910) – chemik niemiecki. Razem ze swoim studentem Hugo Erdmannem wynalazł m.in. reakcję cykliczacji Volharda-Erdmanna.

³ Kazimierz Fajans (1887–1975) – amerykański fizykochemik pochodzenia polskiego, pionier w badaniach nad radioaktywnością.

Metoda Volharda – tworzenie się kolorowego rozpuszczalnego kompleksu w punkcie końcowym miareczkowania. Metoda ta polega na miareczkowaniu jonów srebra w środowisku kwasu azotowego(V), HNO_3 , mianowanym roztworem rodanku potasu, KSCN , lub częściej rodanku amonu, NH_4SCN . Wskaźnikiem w tej metodzie są jony Fe^{3+} , wprowadzane do próbki jako roztwory azotanu(V) żelaza(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ lub ałunu żelazowo-amonowego ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$).

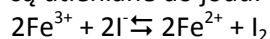
Po przereagowaniu ze srebrem nadmiarowa porcja jonów rodankowych (tiocyanianowych) tworzy z jonami Fe^{3+} kompleks o wzorze $[\text{FeSCN}]^{2+}$, a roztwór przyjmuje czerwono-brązowe zabarwienie sygnalizując koniec miareczkowania.



Metodę Volharda można stosować również do oznaczanie jonów chlorkowych, bromkowych, jodkowych oraz rodankowych. W tym przypadku stosuje się miareczkowanie odwrotne. Do próbki z halogenkami zakwaszonej HNO_3 dodaje się w nadmiarze znaną ilość mianowanego roztworu AgNO_3 , nieco ałunu żelazowo-amonowego ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) jako wskaźnika i odmiareczkuje nadmiar srebra jak wyżej mianowanym roztworem rodanku.

Jeżeli oznaczane są chlorki, metoda Volharda musi ulec pewnej modyfikacji. Otóż miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami: AgCl i AgSCN o różnej rozpuszczalności (AgSCN jest trudniej rozpuszczalny niż AgCl), więc po odmiareczkowaniu nadmiaru AgNO_3 tiocyanianem nadmiar dodanego rodanku amonu (związanego w różowy kompleks z jonami Fe^{3+}) zaczyna reagować z wcześniej strąconym AgCl , wskutek czego roztwór się odbarwia; trwa to od kilkunastu sekund do minuty. Dodatek kolejnej porcji rodanku przywraca barwę kompleksu, która znowu zanika, itd. Inaczej mówiąc, nadmiar jonów rodankowych wypiera chlorki z osadu, ale dzieje się to kosztem kompleksu żelazowo-rodankowego. Aby temu zapobiec można po prostu przed samym miareczkowaniem odsączyć osad AgCl , lecz zamiast tej dość żmudnej i mogącej zmniejszyć dokładność operacji (osad adsorbuje jony Ag^+ z roztworu) lepiej jest po prostu dodać do roztworu z osadem nieco organicznej cieczy, niemieszającej się z wodą i cięższej od niej, np. nitrobenzenu lub chloroformu. Taka ciecz zwilża osad, tworząc na jego powierzchni warstwę izolującą go od wody, co skutecznie uniemożliwia wymianę jonów między osadem a roztworem.

W przypadku oznaczania jodków należy również pamiętać, aby nie dodawać do próbki wskaźnika, dopóki nie doda się nadmiaru mianowanego roztworu azotanu srebra. Jony jodkowe reagują z jonami żelaza(III) i są utleniane do jodu:



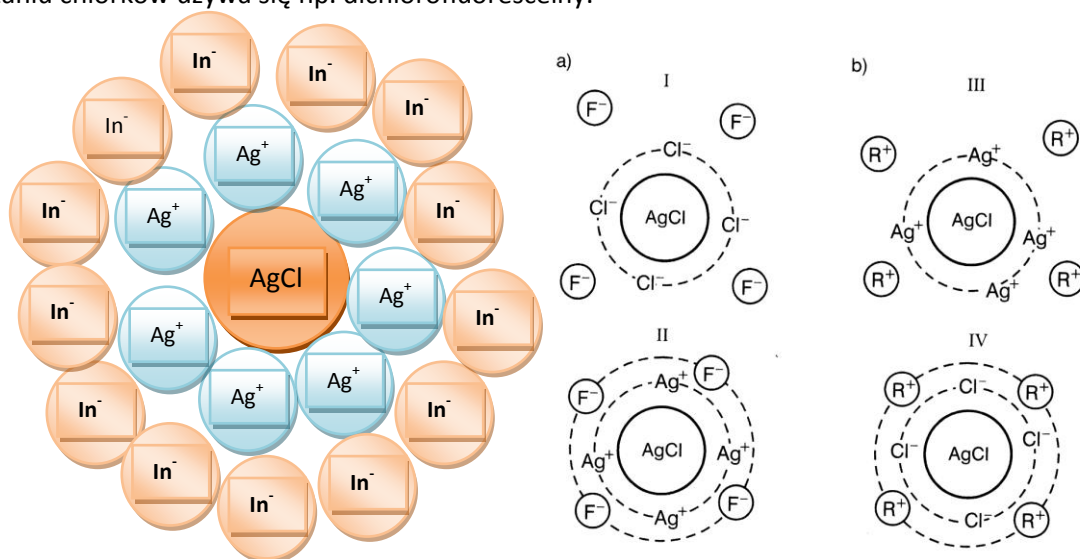
Metoda Volharda jest dokładniejsza od poprzednich, zaś jej główną zaletą jest kwaśne środowisko reakcji. Wadą metody jest większa czasochłonność (więcej operacji) oraz kosztochłonność, szczególnie związana ze znacznie większym zużyciem azotanu srebra.

Metoda Fajansa wykorzystuje wskaźniki adsorpcyjne. Reakcja ze wskaźnikiem zachodzi na powierzchni osadu. Wskaźnikami są barwniki o właściwościach słabego kwasu, jak np. fluoresceina lub eozyna, używane zazwyczaj jako sole sodowe, lub o właściwościach słabej zasady, jak np. rodamina 6G, używana jako sól halogenowa. Zasada działania wskaźników opiera się na właściwościach koloidów. Osady koloidalne tworzone są przez bardzo drobne cząsteczki o średnicy poniżej $1 \mu\text{m}$. Jest to niekorzystne w analizie wagowej (koloidów nie da się odsączyć), ale pozwala zastosować metodę wskaźników adsorpcyjnych.

Osady mają tendencję do adsorbowania na powierzchni „swoich własnych” jonów tworząc z nich pierwszą warstwę adsorpcyjną, np. AgCl adsorbuje przede wszystkim jony Ag^+ lub Cl^- , zależy co przeważa. Osad koloidalny ma olbrzymią powierzchnię, a zatem także skłonność do adsorpcji. Przed punktem równoważnikowym miareczkowania np. jonów Cl^- za pomocą Ag^+ w przewodzie są jony chlorkowe i tworzą pierwszą warstwę adsorpcyjną na powierzchni osadu AgCl . Te jony są naładowane ujemnie i cząsteczki koloidu odpychają się, stabilizując koloid. Jony wskaźnika In^- także są odpychane i pozostają w pewnej odległości od powierzchni osadu. Zarazem, ponieważ jony na powierzchni są naładowane ujemnie, przyciągają kationy, które zatem tworzą drugą warstwę adsorpcyjną.

Po przekroczeniu punktu równoważnikowego jony Ag^+ występują w nadmiarze, zatem to one są adsorbowane i tworzą pierwszą warstwę adsorpcyjną. Dodatnio naładowana powierzchnia osadu

przyciąga aniony wskaźnika, zatem to one tworzą teraz drugą warstwę adsorpcyjną. Jako wskaźnika w oznaczaniu chlorków używa się np. dichlorofluoresceiny.



Reakcję podczas miareczkowania można zapisać jako: $\text{AgNO}_3 (aq) + \text{NaCl} (aq) \rightarrow \text{AgCl} (s) + \text{NaNO}_3 (aq)$

W rzeczywistości ani jony Na^+ ani NO_3^- nie uczestniczą w tej reakcji, zatem powinno się ją zapisać raczej jako: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s)$. Jony azotanowe są słabo adsorbowane po punkcie równowagowym i łatwo wymieniane na aniony wskaźnika. Koniec miareczkowania jest sygnalizowany przez pojawienie się różowego koloru dichlorofluorosceinianu srebra.

Wskaźnik tworzy barwny kompleks z jonami srebra, zmieniając kolor osadu. Dzieje się tak, gdyż z powodu adsorpcji tylko na powierzchni osadu stężenia jonów Ag^+ i In^- są na tyle wysokie, że przekroczony jest ich iloczyn rozpuszczalności; nie następuje to natomiast w roztworze, a zatem zmiana koloru dotyczy tylko samego osadu. Dla uzyskania wiarygodnych wyników trzeba kontrolować pH. Jeżeli jest zbyt niskie, wtedy wskaźnik (słaby kwas) jest zdysocjowany w zbyt małym stopniu i w roztworze jest zbyt mało jonów In^- . Wskaźnik jak i pH roztworu dobiera się odpowiednio do danego oznaczenia.

Wskaźnik	Miareczkowanie	Zmiana koloru w PK (roztworu → osad)	Środowisko
Fluorescein Fluoresceina	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- miareczkowane Ag^+	żółtawozielony → różowy	pH 7 - 8
Dichlorofluorescein Dichlorofluoresceina	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- miareczkowane Ag^+	żółtawozielony → czerwony	pH 4,4 - 7
Tetrabromofluorescein (eosin) Tetrabromofluoresceina (eozyna)	Br^- , I^- , SCN^- miareczkowane Ag^+	różowy → czerwonawofioletowy	pH 1 – 2, środowisko kwasu octowego
Diiido-tetrachlorofluorescein (Rose Bengal) Dijodotetrachlorofluoresceina (Czerwień bengalska)	I^- w obecności Cl^- miareczkowane Ag^+	czerwony → purpurowy	W obecności $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
Diiido-dimetylfuorescein Dijododimetylofluoresceina	I^- miareczkowane Ag^+	pomarańczowoczerwony → niebieskoczerwony	pH 4 - 7
Chromotrope F4B	Br^- miareczkowane Ag^+ I^- , I^- w obecności Cl^- miareczkowane Ag^+	różowy → szarzielony	w środowisku kwasu octowego, można użyć 0,1 M HNO_3
Bromocresol Green Zieleń bromokrezolowa	SCN^- miareczkowane Ag^+		pH 4 - 5
Tartrazine Tartrazyna	Ag^+ miareczkowane I^- lub SCN^-	bezbarny roztwór → zielony roztwór	ostra zmiana barwy dla $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ w

	I ⁻ + Cl ⁻ po dodatku nadmiaru mianowanego Ag ⁺ i odmiareczkowane odwrotnie I ⁻		miareczkowaniu odwrotnym
Methylviolet Fiolet metylowy	Ag ⁺ miareczkowane Cl ⁻		roztwór kwaśny
Sodium alizarin sulphonate (alizarin red S) Czerwień alizarynowa S	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , [MoO ₄] ²⁻ miareczkowane Pb ²⁺	żółty → różowy	roztwór obojętny
Rhodamine 6G Rodamina	Ag ⁺ miareczkowane Br ⁻	pomarańczoworóżowy → czerwonawofioletowy	w rozcieńczonym (aż do 0,3 M) HNO ₃
Phenosafranine Fenosafranina	Cl ⁻ , Br ⁻ miareczkowane Ag ⁺ Ag ⁺ miareczkowane Br ⁻	osad z czerwonego na niebieski osad z niebieskiego na czerwony	ostra odwracalna zmiana barwy osadu ale tylko w obecności NO ₃ ⁻ , tolerancja do 0,2 M HNO ₃
Thorin Torin	SO ₄ ²⁻ miareczkowane Ba ²⁺		pH 1,5 – 3,5
Bromophenol blue Błękit bromofenolowy	Hg ²⁺ miareczkowane Cl ⁻		0,1 M roztwór
Orthochrome	Pb ²⁺ miareczkowane CrO ₄ ²⁻		odczyn obojętny, 0,02 M roztwór

Przy dokładniejszych analizach titrant standaryzuje się poprzez miareczkowanie znanej próbki w tych samych warunkach – jest to konieczne dla wyeliminowania błędu systematycznego, bowiem w tym oznaczeniu punkt końcowy nie pokrywa się z punktem stechiometrycznym miareczkowania (koniec miareczkowania wymaga dodania pewnego nadmiaru titranta). Rozkład osadu soli srebrnych pod wpływem światła, prowadzący do ciemnego zabarwienia osadu jest innym możliwym źródłem błędu. Minimalizuje się go prowadząc miareczkowanie w miarę szybko i przy niezbyt silnym świetle. Jak to wyjaśniono wyżej, w oznaczeniu oczekujemy powstania osadu koloidalnego. W punkcie równoważnikowym, gdzie nie ma nadmiaru żadnego z jonów adsorbowanych na powierzchni, osad traci ładunek powierzchniowy. To sprawia, że koloid koaguluje, gwałtownie zmniejszając powierzchnię osadu. Można temu zapobiec dodatkiem niewielkiej ilości dekstryny (hydrolizowana skrobia).

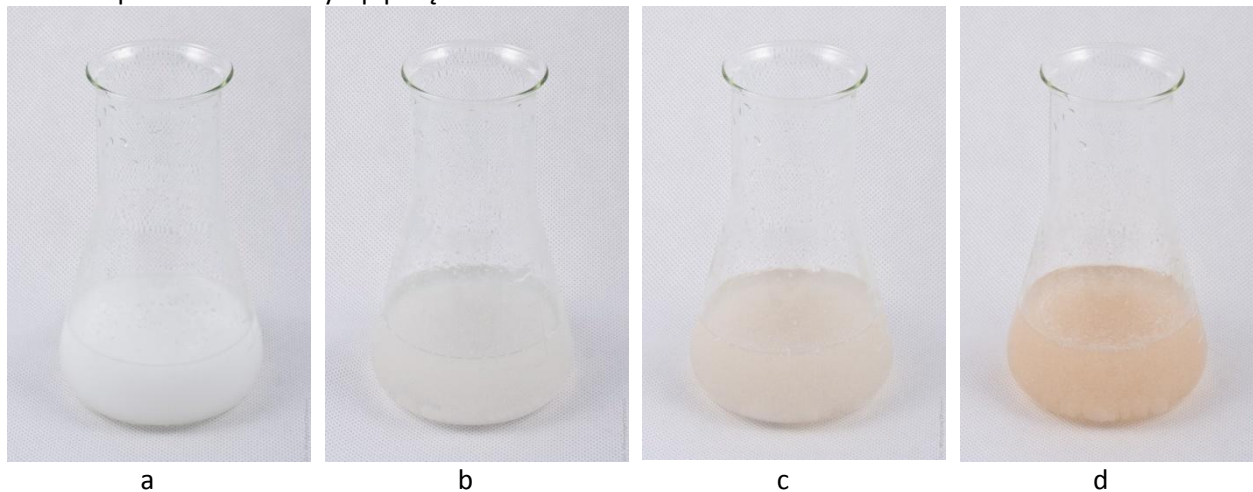
W tym ćwiczeniu wykonać należy dwa eksperymenty, bowiem jest to porównawcze oznaczanie tej samej próbki srebra dwiema metodami: metodą Fajansa i Volharda, w celu porównania ich dokładności i łatwości zaobserwowania punktu końcowego miareczkowania. Zauważmy, że wydawana studentom próbka ma odczyn obojętny i nie trzeba go sprawdzać ani zmieniać, co jednak w praktyce ma rzadko miejsce. W rzeczywistych warunkach odczyn trzeba zazwyczaj sprawdzić i ewentualnie skorygować.

Procedura (Próbką jest czysty AgNO₃ w roztworze, wydawany w kolbie miarowej á 200 mL):

- Uzupelnij próbkę wodą do kreski, wymieszaj starannie zawartość kolby.
- A. Metoda Fajansa**
- Pobierz 1 pipetę (20 mL) badanego roztworu srebra, przenieś ją do kolby Erlenmeyera, dodaj 5 mL 6 M HNO₃, 4 krople 0,5% wodnego roztworu tartrazyny i wody do ok. 100 mL.
 - Miareczkuj próbkę za pomocą 0.05 mol·L⁻¹ mianowanego roztworu KSCN lub NH₄SCN intensywnie mieszając. Koniec miareczkowania jest widoczny jako zabarwienie klarownego roztworu nad osadem na cytrynowożółty kolor.
 - Powtórz trzykrotnie miareczkowanie, a w razie potrzeby nawet więcej.
 - Oblicz średnią masę jonów srebra w próbce: $m_{\text{Ag}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{\text{sr KSCN}} \cdot M_{\text{Ag}} \cdot W$ [g], gdzie W to współmierność kolby z pipetą.

B. Metoda Volharda

- Pobierz 1 pipetę (20 mL) badanego roztworu srebra, przenieś ją do kolby Erlenmeyera, dodaj 5 mL 6 M HNO₃, 1 mL 40% roztworu ałunu żelazowo-amonowego zakwaszonego kwasem azotowym i wody do ok. 100 mL.
- Miareczkuj próbkę za pomocą 0.05 mol·L⁻¹ mianowanego roztworu KSCN lub NH₄SCN intensywnie mieszając. Koniec miareczkowania jest widoczny jako trwałe czerwono-brązowe zabarwienie.
- Powtórz trzykrotnie miareczkowanie, a w razie potrzeby nawet więcej.
- Oblicz średnią masę jonów srebra w próbce: $m_{\text{Ag}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{\text{sr KSCN}} \cdot M_{\text{Ag}} \cdot W$ [g], gdzie W to współmierność kolby z pipetą.



Oznaczanie jonów srebrowych metodą Volharda: a) próbka w trakcie miareczkowania, b) przed PR (próbka niedomiareczkowana), c) PK miareczkowania, d) po PR (próbka przemiareczkowana). Fot. dr W. Wrzeszcz.

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać następujące elementy:

- imię i nazwisko osoby przeprowadzającej analizę,
- datę analizy,
- reakcje,
- wszystkie otrzymane wyniki miareczkowań,
- obliczone średnie masy jonów Ag⁺ w pierwotnej próbce dla każdej z metod,
- porównanie otrzymanych wyników i ewentualny komentarz rozbieżności między nimi, jak też różnice w ich dokładnościach.

Odpady

Wszystkie osady i roztwory zawierające srebro wylej do oznakowanych pojemników na pracowni.

Źródła:

1. Arthur I. Vogel, *A text-book of quantitative inorganic analysis. Theory and practice*. Second edition, Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto 1955.
2. Arthur I. Vogel, *A text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis*. Third edition, Longmans, London 1962.
3. *Vogel's text-book of quantitative chemical analysis. Fifth edition* revised by G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R.C. Denney, Longman Scientific & Technical, 1989.
4. Christie G. Enke, *The art and science of chemical analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
5. Gary D. Christian, *Analytical Chemistry, Sixth Edition*, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
6. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Podstawy chemii analitycznej 1*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
7. Jerzy Minczewski, Zygmunt Marczenko, *Chemia analityczna 2. Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat:		Argentometryczne oznaczanie srebra. Porównanie metod Fajansa i Volharda	
Objętość użytej kolby miarowej [cm ³]			
Pojemność użytej pipety miarowej [cm ³]			
Współmierność kolby z pipetą:			
Miano użytego roztworu AgNO ₃ [M]:			
Miano użytego roztworu KSCN lub NH ₄ SCN [M]:			
M _{Ag} [g/mol]			
Metoda Fajansa			
1.	Wskaźnik:		
	Reakcje:		
	Wzór na obliczenie zawartości Cl ⁻ metodą Fajansa		
Lp.	V _{KSCN} lub NH ₄ SCN [cm ³]	Średnia V _{KSCN} lub NH ₄ SCN [cm ³]	Uśredniona masa srebra w pierwotnej próbce m _{Ag⁺} [g]
1.			
2.			
3.			
4.			
Metoda Volharda			
2.	Wskaźnik:		
	Reakcje:		
	Wzór na obliczenie zawartości Ag ⁺ metodą Volharda		
Lp.	V _{KSCN} lub NH ₄ SCN [cm ³]	Średnia V _{KSCN} lub NH ₄ SCN [cm ³]	Uśredniona masa srebra w pierwotnej próbce m _{Ag⁺} [g]
1.			
2.			
3.			
4.			
Uwagi:			