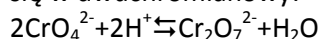


### 13. Argentometryczne oznaczanie chlorków. Porównanie metod Mohra i Volharda

Metody argentometryczne należą do grupy metod miareczkowych (wolumetrycznych) oraz są metodami strąceniowymi, tzn. w trakcie miareczkowania próbki wydziela się bardzo słabo rozpuszczalny produkt reakcji, w omawianych przypadkach jest to osad halogenków srebra(I)<sup>1</sup>. Najpopularniejsze są trzy metody z tej grupy, nazwane od ich odkrywców: Mohra<sup>2</sup>, Volharda<sup>3</sup> i Fajansa<sup>4</sup>. We wszystkich stosuje się mianowany roztwór AgNO<sub>3</sub>, a w metodzie Volharda dodatkowo mianowany roztwór KSCN lub NH<sub>4</sub>SCN.

W **metodzie Mohra** zawartość jonów chlorkowych w roztworze (można także oznaczać bromki, przeszkadzają aniony strącające srebro, m.in. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, kationy strącające chromiany, m.in. Ba<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> oraz reduktory, które mogłyby zredukować Ag<sup>+</sup> do metalicznego srebra) oznacza się przez miareczkowanie roztworem azotanu(V) srebra(I), wskaźnikiem jest chromian potasowy, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Gdy wszystkie jony chlorkowe przereagują z titrantem, nadmiar srebra reaguje z jonami chromianowymi tworząc czerwono-brązowy osad chromianu(VI) srebra. Metoda ta ma pewne ograniczenia: środowisko musi być obojętne lub słabo zasadowe (pH od 7 do 10.5), bowiem w kwaśnym jon chromianowy zamieni się w dwuchromianowy:



zaś dwuchromian srebra(I) jest rozpuszczalny w wodzie, zatem nie można zauważyć barwy chromianu srebra. Z kolei w środowisku zasadowym srebro wytrąci się jako wodorotlenek, a ten następnie może się rozłożyć do tlenku:

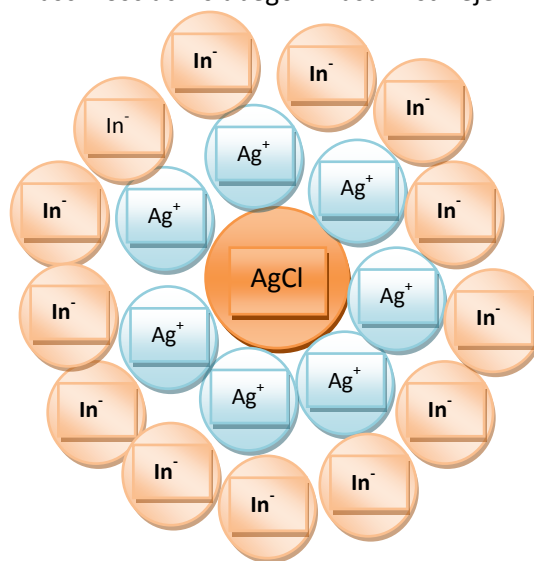


Ponadto w metodzie Mohra trzeba zwracać uwagę na ilość dodanego wskaźnika, bo może to znacząco wpływać na dokładność oznaczenia (porównaj rozpuszczalności chlorku srebra i chromianu srebra).

Obojętne (lub słabo alkaliczne) środowisko jest jedną z wad tej metody, bo wówczas przeszkadzają liczne jony metali przejściowych, tworzące barwne wodorotlenki.

**Metoda Fajansa** oznaczania chlorków wykorzystuje wskaźniki adsorpcyjne. Reakcja ze wskaźnikiem zachodzi na powierzchni osadu. Wskaźnik jest barwnikiem o właściwościach słabego kwasu i istnieje w roztworze w formie zdysocjowanej, In<sup>-</sup>. Titrantem jest roztwór azotanu(V) srebra(I), podczas miareczkowania tworzy się osad AgCl. Początkowo osad jest koloidalny, tworzą go bardzo drobne cząsteczki o średnicy poniżej 1 μm. To nie jest korzystne w analizie wagowej (koloidów nie da się odsączyć), ale pozwala zastosować metodę wskaźników adsorpcyjnych. Zachodzą mianowicie następujące procesy:

Osady mają tendencję do adsorbowania na powierzchni „swoich własnych” jonów tworząc z nich pierwszą warstwę adsorpcyjną, tzn. AgCl adsorbuje przede wszystkim jony Ag<sup>+</sup> lub Cl<sup>-</sup>, zależy co przeważa. Osad koloidalny ma olbrzymią powierzchnię, a zatem także skłonność do adsorpcji. Przed punktem równoważnikowym miareczkowania jonów Cl<sup>-</sup> za pomocą Ag<sup>+</sup> 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<sup>-</sup> także są odpychane i pozostają w pewnej odległości



<sup>1</sup>. Halogenki to zwyczajowa nazwa soli kwasów halogenowodorowych: fluorków, chlorków, bromków i jodków, a niejako przez analogię także kwasów tworzonych przez astat oraz ununseptium, czyli syntetyczny pierwiastek o l.a. = 117, który został po raz pierwszy zsyntezowany w 2009 roku w laboratorium w Dubnej w Rosji.

<sup>2</sup>. Karl Friedrich Mohr (1806-1879) – niemiecki farmaceuta i chemik. Wynałazł sól zwaną solą Mohra. Twórca i konstruktor wagi do oznaczania ciężaru właściwego cieczy (waga Mohra).

<sup>3</sup>. Jacob Volhard (1834-1910) – chemik niemiecki. Razem ze swoim studentem Hugo Erdmannem wynalazł m.in. reakcję cyklizacji Volharda-Erdmanna.

<sup>4</sup>. Kazimierz Fajans (1887–1975) – amerykański fizykochemik pochodzenia polskiego, pionier w badaniach nad radioaktywnością.

od powierzchni osadu. Zarazem, ponieważ jony na powierzchni są naładowane ujemnie, przyciągają kationy, które zatem tworzą drugą warstwę adsorpcyjną.

Po przekroczeniu punktu równoważnikowego jony  $\text{Ag}^+$  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 używa się zazwyczaj dichlorofluoresceiny<sup>5</sup>; punkt końcowy obserwuje się wtedy jako zmianę zabarwienia osadu na różowy.

Wskaźnik tworzy barwny kompleks z jonami srebra, zmieniając kolor osadu. Dzieje się tak, gdyż z powodu adsorpcji tylko na powierzchni osadu stężenia jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{In}^-$  są na tyle wysokie, że przekroczony jest ich iloczyn rozpuszczalności; to natomiast nie następuje 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  $\text{In}^-$ . Metodę tę stosuje się przy pH bliskich 7, co generuje problemy podobne do tych w metodzie Mohra.

Przy dokładniejszych analizach titrant standaryzuje się poprzez miareczkowanie znanej próbki chlorków 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  $\text{AgCl}$  pod wpływem światła, prowadzący do ciemnoczerwonego 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).

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  $\text{Na}^+$  ani  $\text{NO}_3^-$  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 równoważnikowym i łatwo wymieniane na aniony wskaźnika. Koniec miareczkowania jest sygnalizowany przez pojawienie się różowego koloru dichlorofluorosceinianu srebra.

W odróżnieniu od poprzednich, **metoda Volharda** jest miareczkowaniem odwrotnym. Do próbki z halogenkami (można oznaczać wszystkie, a także rodanki) zakwaszonej  $\text{HNO}_3$  dodajemy w nadmiarze znaną ilość mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$ , nieco ałunu żelazowo-amonowego ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ) jako wskaźnika i odmiareczkowujemy nadmiar srebra mianowanym roztworem  $\text{KSCN}$  lub częścię  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Po przereagowaniu ze srebrem nadmiarowa porcja jonów rodankowych (tiocyjanianowych) tworzy z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  czerwony kompleks o wzorze ogólnym  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$  (n wynosi od 1 do 6), sygnalizując koniec miareczkowania.

Jeżeli oznaczane są chlorki, metoda Volharda musi ulec pewnej modyfikacji. Otóż miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami:  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgSCN}$  o różnej rozpuszczalności ( $\text{AgSCN}$  jest trudniej rozpuszczalny niż  $\text{AgCl}$ ), więc po odmiareczkowaniu  $\text{AgNO}_3$  tiocyjanianem nadmiar dodanego rodanku amonu (związanego w różowy kompleks z jonami  $\text{Fe}^{3+}$ ) zaczyna reagować z wcześniej strąconym  $\text{AgCl}$ , 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  $\text{AgCl}$ , lecz zamiast tej dość żmudnej i mogącej zmniejszyć dokładność operacji 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

---

<sup>5</sup> Dichlorofluoresceina jako wskaźnik jest roztworem (zazwyczaj) 0.2 g w 100 mL mieszaniny etanolowo+wodnej (w stosunku 3:1). Stosuje się też jako wskaźnik tetrabromofluoresceinian eozyny: jest przydatny przy miareczkowaniu jonów bromkowych, jodkowych i rodankowych. Daje on ostrzejszy punkt końcowy niż dichlorofluoresceina, ale do miareczkowania chlorków się nie nadaje, bo adsorbuje się na powierzchni  $\text{AgCl}$  silniej niż jony chlorkowe.

ciecz zwilża osad, tworząc na jego powierzchni warstwę izolującą go od wody, co skutecznie uniemożliwia wymianę jonów między osadem a roztworem.

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

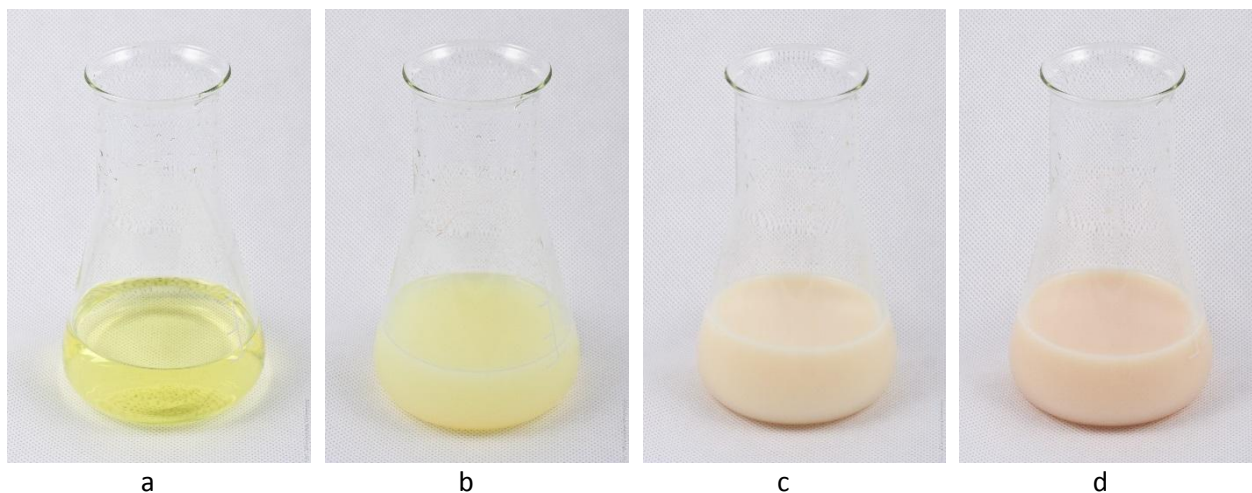
W tym ćwiczeniu wykonać należy dwa eksperymenty, bowiem jest to porównawcze oznaczanie tej samej próbki chlorków dwiema metodami: metodą Mohra i Volharda, w celu porównania ich dokładności i łatwości zaobserwowania punktu końcowego miareczkowania. Zauważmy, że wydawana studentom próbka ma odczyn obojętny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

### **Procedura (Próbką jest czysty NaCl w roztworze, wydawany w kolbie miarowej o 200 mL):**

- Uzupelnij próbkę wodą do kreski, wymieszaj starannie zawartość kolby.

#### **A Metoda Mohra**

- Pobierz 1 pipetę (20 mL) roztworu, wlej do kolby Erlenmeyera, dodaj wody do ok. 100 mL oraz około 2 mL wskaźnika (roztworu  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ).
- Miareczkuj za pomocą  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  roztworu azotanu(V) srebra(I) (w laboratorium jest w automatycznych biuretach – zapytaj prowadzącego jak ich używać - aż do pojawienia się brązowej barwy chromianu srebra. Miareczkowanie należy prowadzić w obecności świadka – **niedomiareczkowanego** roztworu chlorków.
- Powtórz trzykrotnie miareczkowanie, a w razie potrzeby nawet więcej.
- Oblicz średnią masę chlorków w próbce:  $m_{\text{Cl}^-} = V_{\text{sr AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot W$  [g], gdzie W to współmierność kolby z pipetą.



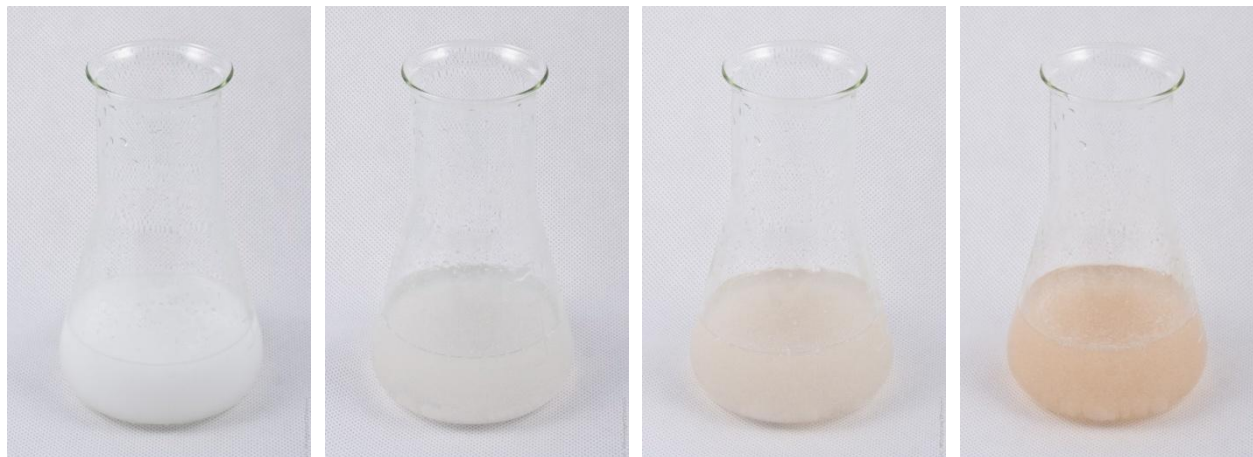
Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra: a) roztwór chlorków przed miareczkowaniem z dodatkiem wskaźnika, b) przed PR (próbka niedomiareczkowana), c) PK miareczkowania, d) po PR (próbka przemiareczkowana). *Fot. dr W. Wrzeszcz.*

#### **B Metoda Volharda**

- Pobierz 1 pipetę (20 mL) roztworu chlorków, przenieś do kolby Erlenmeyera, dodaj 5 mL  $\text{HNO}_3$  (1+1 – jest pod wyciągiem).
- Dodaj z biurety **dokładnie** 50 mL  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$ .
- Dodaj 5 mL chloroformu (jest pod wyciągiem) i 1 mL 10% afunu żelazowo-amonowego zakwaszonego kwasem azotowym; wstrząśnij kolbą przez 1 min.
- Rozcieńcz próbkę wodą destylowaną do ok. 150 mL i odmiareczkuj nadmiar dodanego srebra za

pomocą  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  mianowanego roztworu KSCN lub  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Koniec miareczkowania jest widoczny jako różowe zabarwienie.

- Powtórz trzykrotnie miareczkowanie, w razie potrzeby nawet więcej.
- Oblicz średnią masę chlorków w próbce:  $m_{\text{Cl}^-} = (V_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{sr KSCN}} \cdot c_{\text{KSCN}}) \cdot M_{\text{Cl}} \cdot W \text{ [g]}$ , gdzie W to współmierność kolby z pipetą.



Oznaczenie jonów chlorkowych metodą Volharda: a) próbka chlorków wytrącona nadmiarem mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$ , 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  $\text{Cl}^-$  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:

[http://chemistry-teaching-resources.com/Investigation\\_Ideas\\_files/Chloride%20by%20Fajans%20Method.pdf](http://chemistry-teaching-resources.com/Investigation_Ideas_files/Chloride%20by%20Fajans%20Method.pdf)  
[www.sciaga.pl/tekst/zalacznik/6853/](http://www.sciaga.pl/tekst/zalacznik/6853/)  
Wikipedia  
podręczniki

## Sprawozdanie

Imię i nazwisko:				Data:	
Temat:		<b>Argentometryczne oznaczanie chlorków. Porównanie metod Mohra i Volharda</b>			
Objętość użytej kolby miarowej [cm <sup>3</sup> ]					
Pojemność użytej pipety miarowej [cm <sup>3</sup> ]					
Współmierność kolby z pipetą:					
Miano użytego roztworu AgNO <sub>3</sub> [M]:					
Miano użytego roztworu KSCN lub NH <sub>4</sub> SCN [M]:					
M <sub>Cl</sub> [g/mol]					
<b>Metoda Mohra</b>					
1.	Wskaźnik:				
	Reakcje:				
	Wzór na obliczenie zawartości Cl <sup>-</sup> metodą Mohra				
Lp.	V <sub>AgNO<sub>3</sub></sub> [cm <sup>3</sup> ]	Uwagi	Średnia V <sub>AgNO<sub>3</sub></sub> [cm <sup>3</sup> ]	m <sub>Cl<sup>-</sup></sub> [g]	
1.					
2.					
3.					
4.					
<b>Metoda Volharda</b>					
2.	Wskaźnik:				
	Reakcje:				
	Wzór na obliczenie zawartości Cl <sup>-</sup> metodą Volharda				
Lp.	V <sub>KSCN</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Uwagi	Średnia V <sub>KSCN</sub> [cm <sup>3</sup> ]	m <sub>Cl<sup>-</sup></sub> [g]	
1.					
2.					
3.					
4.					
Średnia zawartość Cl <sup>-</sup> w <b>wydanej</b> próbce [g]					
Uwagi:					