

Odměrná analýza, srážecí titrace

- **srážecí (precipitační) titrace** = absolutní metoda založená na měření objemu
- odměrné stanovení, při němž vznikají málo rozpustné sloučeniny (sraženiny, argentometrie)
- uplatňují se **srážecí reakce** $\Rightarrow$ stanovení řízeno součinem rozpustnosti
- argentometrie $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}$

Merkurimetrie $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{X}^- \rightarrow \text{HgX}_2$

- odměrné stanovení, při němž vznikají rozpustné, ale málo disociované sloučeniny (komplexy) $\rightarrow$ komplexometrie
- **komplexotvorné reakce** $\Rightarrow$ stanovení řízeno konstantou stability

Srážecí reakce v odměrné analýze

obecné požadavky na reakci mezi analytem a činidlem, abychom ji mohli využít v odměrné analýze:

- charakterizována vysokou hodnotou rovnovážné konstanty ($K_{ekv} \geq 10^6$)
- průběh podle známé stechiometrie
- velká rychlost
- možnost zjištění bodu ekvivalence

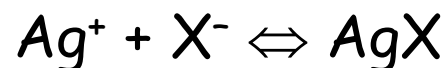
srážecí reakce:

- pozvolné vylučování sraženiny, hlavně v okolí ekvivalence
- vznikající sraženiny rozpustné, i když málo
- řešením jsou **nepřímé srážecí titrace**
 - přidavek nadbytku odměrného činidla
 - dostatek času pro reakci
 - potlačení rozpustnosti vznikající sraženiny nadbytkem odměrného činidla

Argentometrie

Princip

- vznik málo rozpustných sloučenin stříbra v kyselém nebo neutrálním prostředí



kde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$

Odměrné roztoky

- $0,1\text{mol dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ (tmavá lahev)
 - z čistého stříbra (primární standard)
 - z AgNO_3 , standardizace na vyžíhaný NaCl
- $0,1\text{mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{SCN}$ - standardizace na vyžíhaný AgNO_3 nebo roztok AgNO_3 se známým titrem
- $0,1\text{mol dm}^{-3} \text{NaCl}$ (vyžíhaný, základní látka)

Argentometrie

Vizuální indikace (barevné, srážecí a adsorpční indikátory)

- $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Volhard)

- stanovení Ag^+ odměrným roztokem NH_4SCN , objeví se červené zbarvení komplexu $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
- nepřímé titrace, retitrace nadbytku AgNO_3 pomocí NH_4SCN
- stanovení SCN^- odměrným roztokem AgNO_3 , odbarvení v ekvivalenci

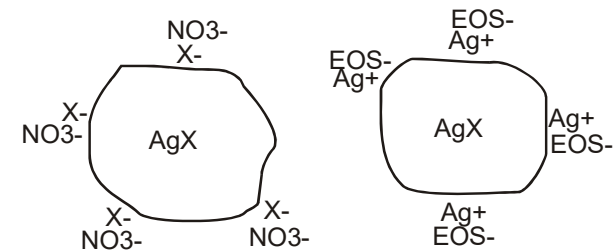
- K_2CrO_4 (Mohr)

- po ekvivalenci vzniká červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 (Ag_2CrO_4 rozpustnější než AgX , nelze SCN^-), pH = 6-10

Argentometrie

■ adsorpční indikátory

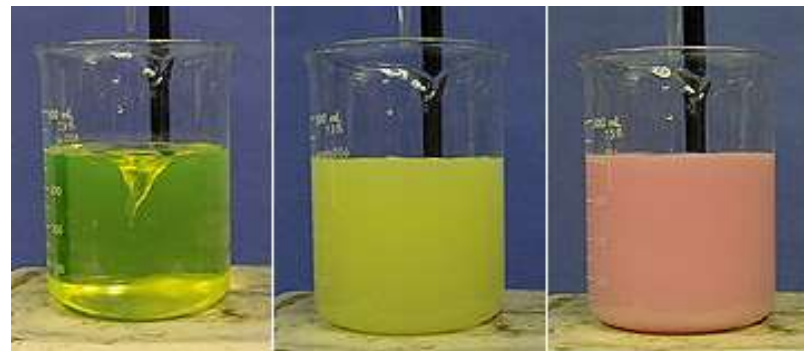
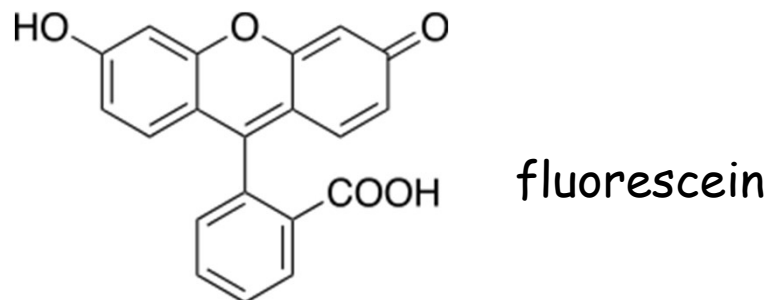
- vznikající sraženina AgX adsorbuje záporně nabitě ionty X^- a odpuzuje indikátor (disociovaný, záporně nabitý)
- v ekvivalenci zmizí X^- , sraženina adsorbuje ionty Ag^+ a indikátor



fluorescein (Fajans)

žlutozelená fluoreskující → růžová, zmizí fluorescence
(před ekvivalencí) (po ekvivalenci)

další indikátory: eosin, rhodamin G



Argentometrie

Instrumentální indikace

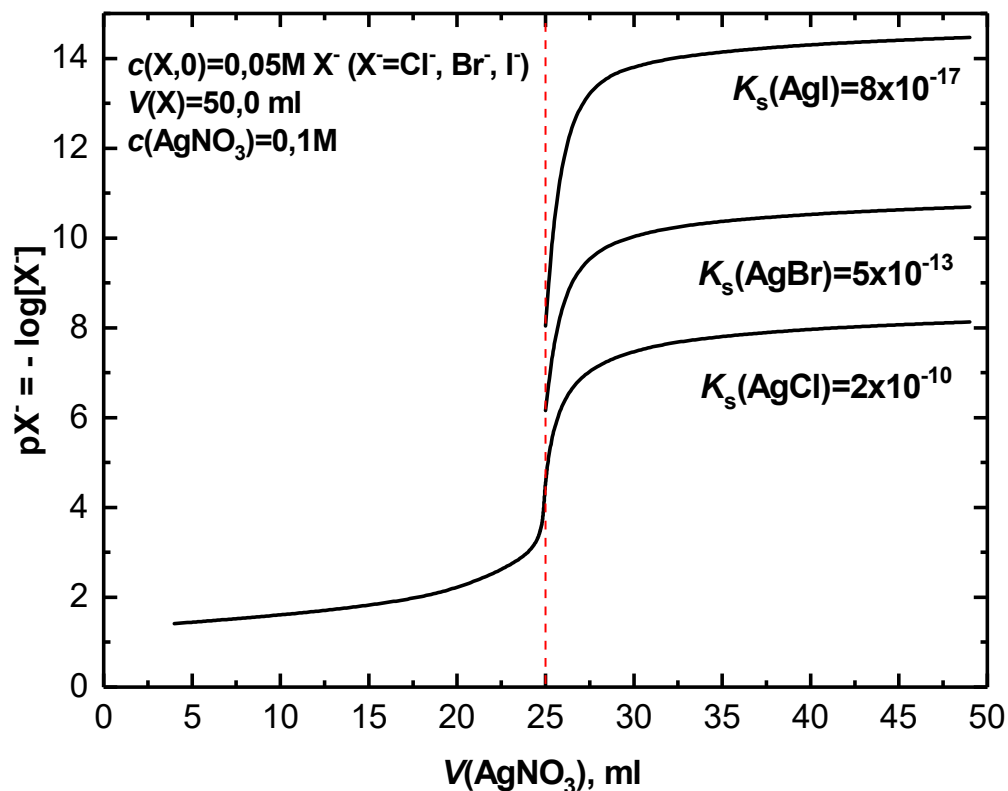
- potenciometrická se stříbrnou indikační elektrodou a referentní merkurosulfátovou ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) elektrodou
 - měříme elektromotorické napětí článku v závislosti na přidaném množství titračního činidla
 - potenciál stříbrné indikační elektrody

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,0592 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

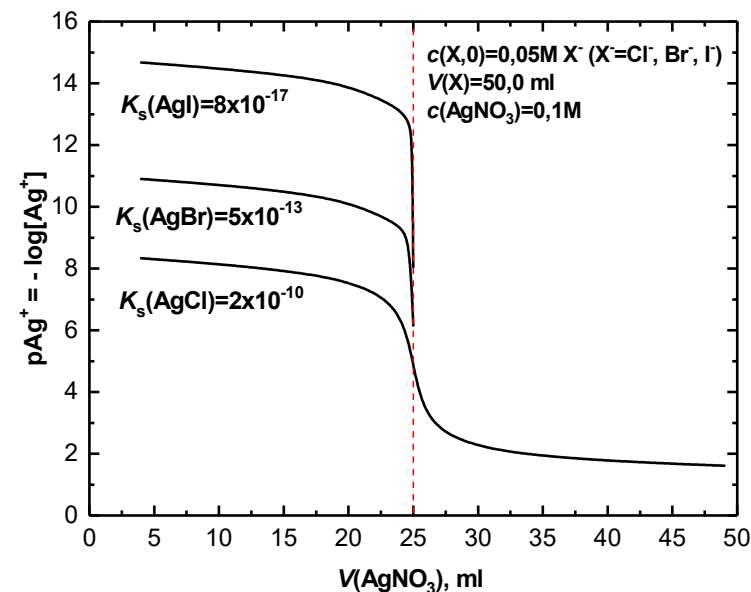
- potenciometrická s iontově selektivní elektrodou
 - chloridová, kyanidová
- optické metody (nefelometrie, turbidimetrie)

Argentometrie - titrační křivka

- průběh srážecí titrace (titrační křivku) lze sledovat potenciometrickou indikací nebo teoreticky vypočítat jednotlivé body titrační křivky
- titrace 50 ml $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl (NaBr, NaI) odměrným roztokem $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3

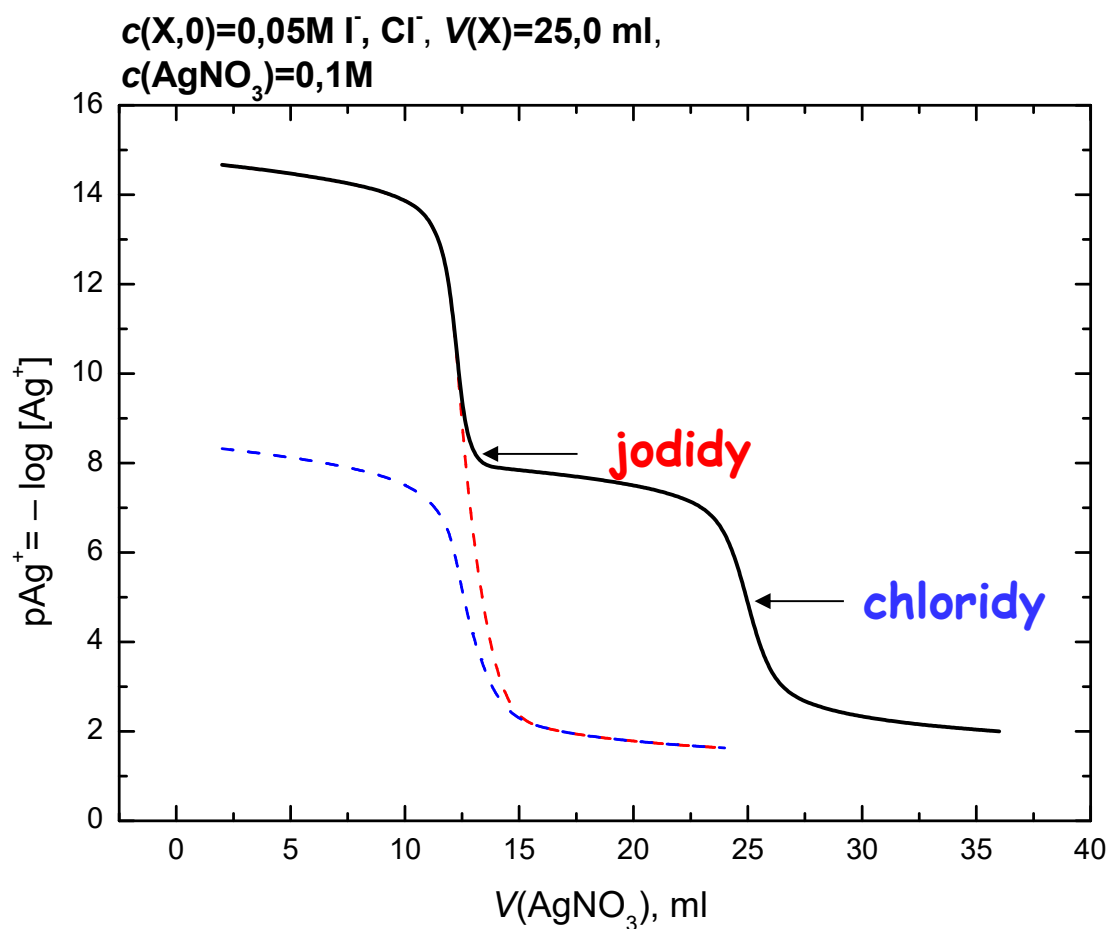


$$\begin{aligned}
 K_s(\text{AgI}) &= 8,3 \cdot 10^{-17} & pK_s(\text{AgI}) &= 16,08 \\
 K_s(\text{AgBr}) &= 4,9 \cdot 10^{-13} & pK_s(\text{AgBr}) &= 12,31 \\
 K_s(\text{AgCl}) &= 1,8 \cdot 10^{-10} & pK_s(\text{AgCl}) &= 9,75
 \end{aligned}$$

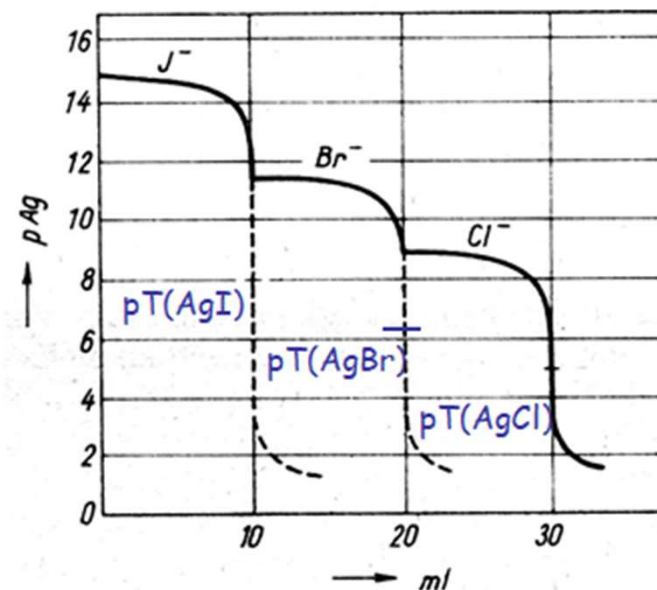


Argentometrie - titrační křivka

- možnost stanovení více analytů vedle sebe - jejich K_s se musí lišit alespoň o 3 řády



	pK_s	pT
AgCl	9,75	4,88
AgBr	12,31	6,16
AgI	16,08	8,04



Výpočet srážecí titrační křivky

- srážecí titrační křivku vyjádříme jako závislost $pX = -\log[X^-]$ na přidaném objemu titračního činidla V_{Ag} , kde $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$
- titrace chloridů o $c_{Cl,0}$ a $V_{Cl,0}$ odměrným roztokem $AgNO_3$ o c_{Ag}

1) pCl na počátku titrace $pX = pCl = -\log c_{Cl,0}$

pCl před ekvivalencí
$$c_{Cl} = \frac{n_{Cl,0} - n_{zreag}}{V_{celk}} = \frac{c_{Cl,0} V_{Cl,0} - c_{Ag} V_{Ag}}{V_{Cl,0} + V_{Ag}}$$

2) pCl v bodě ekvivalence = pT

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = [Cl^-]^2$$

$$[Cl^-] = \sqrt{K_s(AgCl)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pCl = 4,87 = pT$$

3) pCl při nadbytku titračního činidla

$$[Cl^-] = \frac{K_s(AgCl)}{c_{Ag, \text{ nadb.}}}$$

$$c_{Ag, \text{ nadb.}} = \frac{c_{Ag} V_{Ag} - c_{Cl,0} V_{Cl,0}}{V_{Ag} + V_{Cl,0}}$$

Příklady argentometrických stanovení

■ stanovení chloridů

- stanovení v pitné vodě, fyziolog. roztoku, biochem. tekutinách
- přímo, indikace podle Mohra K_2CrO_4
- nepřímo, nadbytek $AgNO_3$, retitrace NH_4SCN , indikace podle Volharda ($NH_4Fe(SO_4)_2$)
- přímo, indikace podle Fajanse na fluorescein

■ stanovení bromidů

- přímo, indikace podle Mohra
- nepřímo, indikace podle Volharda
- přímo, indikace podle Fajanse na eosin

■ stanovení jodidů

- přímo, indikace podle Mohra
- nepřímo, indikace podle Volharda
- přímo, indikace podle Fajanse na fluorescein i eosin

■ stanovení thiokyanatanů

- nepřímo, indikace podle Volharda
- přímo, indikace podle Fajanse na fluorescein i eosin

Příklady argentometrických stanovení

- nepřímé titrace (X^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , S^{2-})
 - nadbytek odměrného roztoku $AgNO_3$
 - odstranění sraženiny a nezreagovaný $AgNO_3$ retitrujeme NH_4SCN
 - indikace podle Volharda nebo potenciometrická
- stanovení kyanidů (CN^-)
 - založeno na vzniku komplexů
 - před ekvivalencí: $Ag^+ + 2 CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$
 - po ekvivalenci: $Ag^+ + [Ag(CN)_2]^- \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] \downarrow$
 - indikace zákalem (Liebig), titrace na černém pozadí
 - indikace přídavkem KI a amoniaku (alkalické prostředí), po ekvivalenci vznikne žlutá sraženina AgI (Liebig-Denigés)
- stanovení stříbra (Ag^+)
 - stanovení v léčivých přípravcích (nosní kapky, masti)
 - titrace NH_4SCN , indikace podle Volharda
 - titrace $NaCl$, indikace podle Gay-Lussaca (indikace zákalem, vyčerpání v ekvivalenci)

Příklad 1

V navážce 0,6712 g vzorku bylo stanoveno procentuální zastoupení jodidů titrací podle Volharda. Po přidání 50 ml odměrného roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ($f = 1,1238$) bylo na retitraci nezreagovaného množství stříbra spotřebováno 35,14 ml odměrného roztoku KSCN o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ($f = 1,0644$). Jaké je zastoupení jodidů ve vzorku v hmotnostních procentech?

$$A(\text{I}) = 126,900 \text{ g mol}^{-1}$$

Výsledek: 17,8 hm.% jodidů

Návod na řešení příkladu 1

Pokud máme pro odměrný roztok AgNO_3 uvedenu jeho koncentraci s přesností na 1-2 desetinná místa ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) a faktor f (1,1238), používáme při výpočtech přesnou koncentraci odměrného roztoku AgNO_3 , tedy $c \cdot f = 0,5 \cdot 1,1238 = 0,05619 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{látkové množství } \text{AgNO}_3 \quad n = c \cdot f \cdot V = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{látkové množství } \text{KSCN} \quad n = c \cdot f \cdot V = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{látkové množství jodidů } n(\text{I}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{KSCN}) = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{hmotnost jodidů ve vzorku } m(\text{I}) = n(\text{I}) \cdot A(\text{I}) = 0,1193 \text{ g}$$

Příklad 2

Navážka 0,3172 g směsi obsahující pouze KCl a NaBr byla rozpuštěna v 50 ml vody a titrována za indikace podle Mohra 0,1 mol dm⁻³ odměrným roztokem AgNO₃ ($f = 1,1200$). Vypočítejte procentuální složení směsi, byla-li spotřeba titračního činidla 36,14 ml.

$$M(\text{KCl}) = 74,551 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{NaBr}) = 102,890 \text{ g mol}^{-1}$$

Výsledek: 17,7 % NaBr a 82,3 % KCl

Návod na řešení příkladu 2

soustava 2 rovnic

$$1. \quad n(\text{KCl}) + n(\text{NaBr}) = n(\text{AgNO}_3) \quad n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot f(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$2. \quad m(\text{KCl}) + m(\text{NaBr}) = 0,3172 \text{ g}$$

Do první rovnice dosadíme:

$$\text{za látkové množství KCl/NaBr } n = m/M \text{ a za } m(\text{KCl}) = 0,3172 - m(\text{NaBr})$$

$$\text{výsledek: } m(\text{NaBr}) = 0,0561 \text{ g} \quad m(\text{KCl}) = (0,3172 - 0,0561) \text{ g}$$

Merkurimetrie

Princip

- založena na schopnosti iontů Hg^{2+} tvořit rozpustné, ale málo disociované komplexní sloučeniny



kde $\text{X} = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}, \text{CN}^{-}, \text{SCN}^{-}$

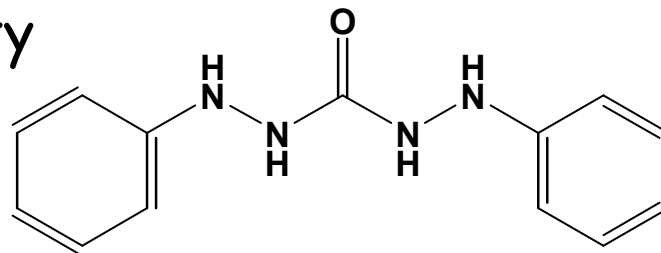
Odměrné roztoky

- $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ - z čisté kapalně rtuti
- z $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, okyselení HNO_3 kvůli
hydrolýze, standardizace na NaCl
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{SCN}$ - standardizace na AgNO_3
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ - z vyžíhaného NaCl (základní látka)

Merkurimetrie

Vizuální indikace

- nitroprusid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Votoček)
 - nadbytek titračního činidla se projeví vznikem **zákalu**
$$\text{Hg}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} \rightarrow \text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$$
- $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Volhard)
 - po bodu ekvivalence se objeví červený $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
 - stanovení Hg^{2+} odměrným roztokem NH_4SCN
 - retitrace nadbytku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ pomocí NH_4SCN
 - stanovení SCN^- odměrným roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (odbarvení v ekvivalenci)
- difenylkarbazid
 - vznik barevného komplexu s Hg^{2+} ionty
bezbarvá → modrofialová



Příklady merkurimetrických stanovení

- stanovení halogenidů (Cl^- , Br^- , I^-), kyanidů a thiokyanatanů
 - přímo, titrace roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, indikace podle Votočka, v ekvivalenci vzniká bílá opalescence
 - nelze stanovit I^- , vzniká zákal HgI_2 , potenciometrická indikace
- stanovení rtuťnatých iontů Hg^{2+}
 - titrace NaCl za indikace podle Votočka
 - titrace NH_4SCN za indikace podle Volharda v kyselém prostředí při nižší teplotě (do $15\text{ }^\circ\text{C}$)