

ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ:
ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΥΧΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Αθήνα, 2018

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

- Είναι η **μικρότερη ομάδα** ογκομετρικών μεθόδων, κυρίως για τον **προσδιορισμό αλογονοϊόντων** με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 (**Αργυρομετρία**), επειδή **δεν** πληρούν τους παρακάτω όρους:
 1. Ταχύτητα της αντίδρασης καθίζησης **μεγάλη** ιδίως στο Ι.Σ.
 2. Αντίδραση **ποσοτική** και **στοιχειομετρική**
 3. Κατάλληλος τρόπος για τον **καθορισμό** του **Τ.Σ.**
 - Παύση σχηματισμού ιζήματος
 - Σχηματισμός έγχρωμου ιζήματος (π.χ. Ag_2CrO_4 , **Μέθοδος Mohr**)
 - Σχηματισμός έγχρωμου συμπλόκου (**Μέθοδος Volhard**)
 - Προσρόφηση δείκτη πάνω στο ίζημα (**Δείκτες Προσρόφησης, π.χ. Διχλωροφλουορεσκεΐνη, Μέθοδος Fajans**)
 - Δείκτες αποκρινόμενοι στις μεταβολές του pH
 - Δείκτες που υφίστανται οξείδωση ή αναγωγή στο Ι.Σ.
 - Φυσικοχημικές μέθοδοι (ποτενσιομετρία, φασματοφωτομετρία, αγωγιμομετρία, κ.λπ.)

ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ (Ag^+)

- **Προσδιορισμός Cl^-** : Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας

Γίνεται είτε με **άμεση ογκομέτρηση** με πρότυπο διάλυμα $AgNO_3$ (μέθοδοι **Mohr** και **Fajans**), είτε **έμμεσα** με την τεχνική της οπισθοογκομέτρησης (μέθοδος **Volhard**)

ΜΕΘΟΔΟΙ

1. Μέθοδος **Mohr**
2. Μέθοδος **Fajans**
3. Μέθοδος **Volhard**

Παρεμποδίζουν

1. Κατιόντα που σχηματίζουν ιζήματα με τα Cl^-
2. NH_4^+ σε $pH > 7$: $2NH_3 + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$
3. Ανιόντα που σχηματίζουν ιζήματα με τα Ag^+
4. Αναγωγικά μέσα που ανάγουν τα Ag^+ σε Ag^0
5. Έγχρωμες ουσίες

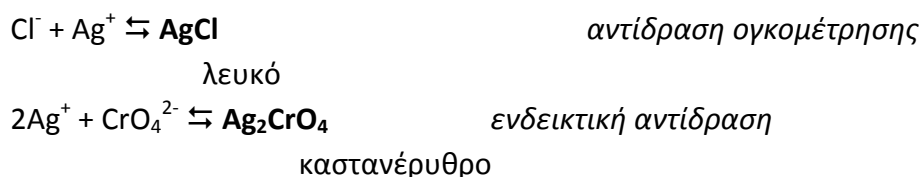
ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΥΧΩΝ

Βιβλιογραφία: «Ποσοτική Ανάλυση» των Θ.Π. Χατζηγιάννου, Α.Κ. Καλοκαιρινού και Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά, Αθήνα 1998, Κεφάλαιο 12

1. Μέθοδος Mohr

Αρχή μεθόδου

Είναι η λιγότερο ακριβής από τις τρεις και βασίζεται στην κλασματική καθίζηση των χλωριούχων, με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 , σε διάλυμα που περιέχει χρωμικά ιόντα, τα οποία δρούν ως δείκτης.



Παρατηρήσεις

Θεωρητικά, η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων πρέπει να είναι τόση, ώστε η καθίζηση του Ag_2CrO_4 να αρχίσει στο Ι.Σ., δηλ. όταν:

Στο Ι.Σ.: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$
 $[\text{Ag}^+]^2 = k_{\text{sp}}(\text{AgCl})$
 $[\text{Ag}^+]_{\text{Ι.Σ.}} = \sqrt{k_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} \approx 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = k_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$
$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{Ι.Σ.}} = k_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{Ag}^+]_{\text{Ι.Σ.}}^2 = 1.9 \times 10^{-12} / 1.8 \times 10^{-10} = \mathbf{0,011 \text{ M}}$$

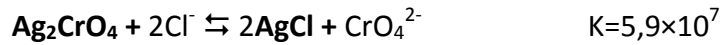
Πρακτικά, δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί τόσο μεγάλη συγκέντρωση χρωμικών ιόντων διότι το έντονο κίτρινο χρώμα του διαλύματος των CrO_4^{2-} δυσκολεύει την παρατήρηση του καστανέρυθρου ιζήματος του Ag_2CrO_4 .

Συνήθως, χρησιμοποιούνται $[\text{CrO}_4^{2-}]$ στην περιοχή $(1-3) \times 10^{-3} \text{ M}$, οπότε όμως υπάρχει σφάλμα ογκομέτρησης διότι το Τ.Σ. βρίσκεται μετά το Ι.Σ.

Π.χ.: Στο Τ.Σ.: Αν $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$,
τότε $[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = k_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, δηλ. $[\text{Ag}^+]_{\text{Τ.Σ.}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$
Άρα: $[\text{Ag}^+]_{\text{Τ.Σ.}} \gg [\text{Ag}^+]_{\text{Ι.Σ.}}$

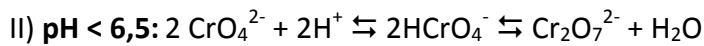
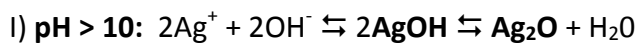
Το σφάλμα ελαττώνεται είτε με **τιτλοδότηση του πρότυπου διαλύματος AgNO_3** με NaCl (πρωτογενής πρότυπη ουσία), **με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες** όπως και κατά την ογκομέτρηση του αγνώστου είτε με εκτέλεση τυφλού πειράματος για τον καθορισμό της υπέρβασης του Ι.Σ.

1. Ο σχηματισμός Ag_2CrO_4 μπορεί να συμβεί και πριν το Ι.Σ., λόγω τοπικής περίσσειας ιόντων Ag^+ , που μπορεί να οφείλεται είτε στην πολύ γρήγορη προσθήκη AgNO_3 , είτε σε ανεπαρκή ανάδευση του διαλύματος. Αυτό όμως δεν προκαλεί σφάλμα, εξαιτίας της γρήγορης αναδιάλυσης του Ag_2CrO_4 , βάσει της παρακάτω αντίδρασης:



Ένα έγχρωμο ίζημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό του Τ.Σ. (ενδεικτικό ίζημα ως εσωτερικός δείκτης), εφόσον έχει κατάλληλη διαλυτότητα (σχηματίζεται πολύ κοντά στο Ι.Σ.), σχηματίζεται και αναδιαλύεται γρήγορα και εύκολα και είναι έντονα χρωματισμένο για να μην απαιτείται μεγάλη περίσσεια AgNO_3 για να γίνει αντιληπτό.

2. Επιβάλλεται η ρύθμιση του pH μεταξύ 6,5 και 10 (συνήθως με NaHCO_3) διότι σε:

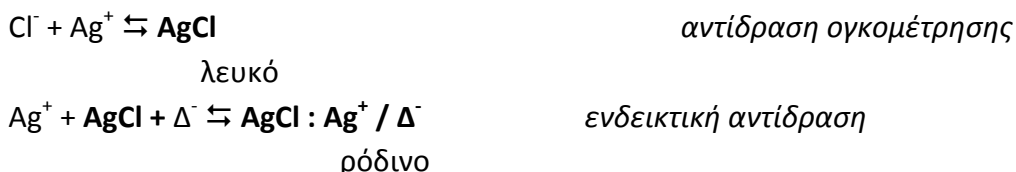


όπου η διαλυτότητα $S(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) > S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, συνεπώς απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων Ag^+ για το σχηματισμό του ενδεικτικού ιζήματος, γεγονός που υποδηλώνει μεγαλύτερο σφάλμα ογκομέτρησης όσον ελαττώνεται το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος.

2. Μέθοδος Fajans

Αρχή μεθόδου

Είναι απλή, γρήγορη και ακριβής. Τα Cl^- ογκομετρούνται με Ag^+ και ο καθορισμός του Τ.Σ. γίνεται με δείκτη προσρόφησης, π.χ. διχλωροφλουορεσκεΐνη (ΗΔ), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Πριν από το Ι.Σ.: Ο AgCl προσροφά κατά προτίμηση Cl^- , που βρίσκονται σε περίσσεια στο ογκομετρούμενο διάλυμα και έτσι φορτίζεται **αρνητικά**. Τα ιόντα Δ^- του δείκτη απωθούνται από την επιφάνεια του ιζήματος και **παραμένουν στο διάλυμα** δίνοντάς του χρώμα **πρασινοκίτρινο**. Τα ιόντα Na^+ έλκονται από τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του AgCl και σχηματίζουν την αντισταθμιστική στιβάδα $\text{AgCl} : \text{Cl}^- / \text{Na}^+$.

Αμέσως μετά το Ι.Σ.: Στο διάλυμα υπάρχει περίσσεια ιόντων Ag^+ , που προσροφώνται στον AgCl και ο τελευταίος φορτίζεται **θετικά** με αποτέλεσμα να προσροφώνται σε αυτόν τα αρνητικά ιόντα Δ^- και **το ιζήμα να χρωματίζεται ρόδινο**.

Παρατηρήσεις

1. Η **αλλαγή του χρώματος του ιζήματος** από λευκό σε ρόδινο καθορίζει το Τ.Σ.
2. Η **αλλαγή του χρώματος** είναι αποτέλεσμα **προσρόφησης** και **όχι καθίζησης** διότι $[\text{Ag}^+][\Delta^-] < K_{\text{sp}}(\text{Ag}\Delta)$
3. Για την επιτυχή χρήση ενός δείκτη προσρόφησης, **το ιζήμα και ο δείκτης πρέπει να έχουν ορισμένες ιδιότητες:**
 - α). Το προσροφούμενο ιόν του δείκτη (π.χ. το ανιόν Δ^-) πρέπει να έχει αντίθετο φορτίο από το ιόν που χρησιμοποιείται ως τιτλοδότης (π.χ. Ag^+).
 - β). Επιδιώκεται η **διατήρηση της κολλοειδούς κατάστασης του ιζήματος** διότι η **ενδεικτική αντίδραση** γίνεται **πάνω στην επιφάνεια του ιζήματος και όχι μέσα στο διάλυμα, άρα η επιφάνεια του ιζήματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη** (σε αντίθεση με τη σταθμική ανάλυση). Για το λόγο αυτό η **ογκομέτρηση** γίνεται **γρήγορα** και σε **χαμηλή θερμοκρασία** για να **αποφευχθεί κροκίδωση του ιζήματος**. Επιπλέον, προστίθεται **δεξτρίνη** ως **προστατευτικό της κολλοειδούς κατάστασης**.

γ). Η μεγάλη επιφάνεια του ιζήματος καθιστά πιο απότομη τη χρωματική αλλαγή, συγχρόνως όμως ευνοεί τη **φωτοχημική διάσπαση** του **AgCl** από το **άμεσο ηλιακό φως**. Γι' αυτό οι ογκομετρήσεις πρέπει να γίνονται στο **διάχυτο και όχι στο άμεσο ηλιακό φως**.

δ). Πρέπει να υπάρχει ορισμένη τάση προσρόφησης του δείκτη στην επιφάνεια του ιζήματος ώστε η προσρόφηση του δείκτη να γίνεται στο ισοδύναμο σημείο ή πολύ κοντά σε αυτό. Αν η προσρόφηση είναι ασθενέστερη από αυτή που πρέπει, τότε η χρωματική αλλαγή στο τελικό σημείο θα είναι ασαφής και αργοπορημένη. Αν είναι ισχυρότερη, τότε η χρωματική αλλαγή θα είναι πρόωρη.

ε). Επειδή ο δείκτης είναι ένα ασθενές οξύ ή μία ασθενής βάση επιβάλλεται η ρύθμιση του **pH** του διαλύματος διότι αυτό το **pH** και η **pK_a** του δείκτη θα καθορίσουν τη συγκέντρωση του προσροφούμενου ιόντος του δείκτη (για συγκεκριμένη αναλυτική συγκέντρωσή του). Στην περίπτωση της διχλωροφλουορεσκεΐνης, όπου το **pK_a** της είναι ίσο με 4,00, η ρύθμιση του **pH** του διαλύματος πρέπει να γίνει στην περιοχή 4-10.

Σε **pH < 4** ⇒ **περιορίζεται η διάσταση του δείκτη,**



Η **δυνατότητα ρύθμισης των συνθηκών**, ώστε το **τελικό σημείο να συμπίπτει με το ισοδύναμο σημείο** και η **χρωματική αλλαγή να είναι απότομη**, αποτελούν τα **κύρια πλεονεκτήματα των δεικτών προσρόφησης**.

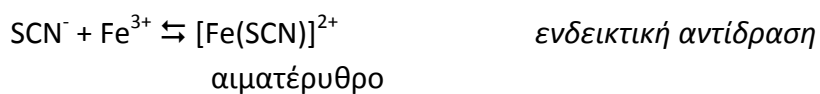
στ). Όταν υπάρχει μεγάλη περίσσεια ξένων ηλεκτρολυτών στο ογκομετρούμενο διάλυμα, τότε αυξάνει η τάση κροκίδωσης του ιζήματος αλλά και αντικατάστασης των προσροφημένων ιόντων του δείκτη από αυτά των ξένων ηλεκτρολυτών. Έτσι, όταν η ιονική ισχύς του ογκομετρούμενου διαλύματος αυξηθεί σημαντικά ($\mu > 0,1$), τότε το τελικό σημείο γίνεται προοδευτικά λιγότερο ευκρινές.

4. Η μέθοδος **Fajans** είναι απλή, γρήγορη και ακριβής.

3. Μέθοδος Volhard

Αρχή μεθόδου

Χρησιμοποιείται για τον **έμμεσο προσδιορισμό** αλογονοϊόντων. Οι αντιδράσεις που γίνονται κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης είναι οι εξής:



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Διάλυμα K_2CrO_4 2 % (w/v) \approx 0,1 M: έτοιμο
2. Δεξτρίνη
3. Χλωριούχο νάτριο (πρωτογενής πρότυπη ουσία), έτοιμο για ζύγιση στον ξηραντήρα
4. Διάλυμα διχλωροφλουορεσκεΐνης 0,1 % (w/v), έτοιμο
5. Πρότυπο διάλυμα $AgNO_3$ (**ακριβό αντιδραστήριο!**) περίπου 0,0700 M

(ΑΝΑ 3 ΦΟΙΤΗΤΕΣ)

Παρασκευή

Σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL φέρονται με ογκομετρικό κύλινδρο 50 mL $AgNO_3$ (περίπου 0,7 M) και αραιώνονται **περίπου** μέχρι τη χαραγή με απιοντισμένο νερό. Το διάλυμα ανακινείται κατά τα γνωστά και **προστατεύεται από το φως και τη θερμότητα** (φυλάσσεται στο ντουλάπι, παράθυρα κλειστά, όχι πολλή ώρα στην προχοΐδα, λύχνιοι σθηστοί, κ.λπ.).

Τιτλοδότηση

Εκτελούνται **3** τιτλοδοτήσεις **συνολικά** και από τους **3** φοιτητές με **1** προχοΐδα (μακριά από τα παράθυρα και με μια σκάλα φωτισμού στην εργαστηριακή αίθουσα) με τη **μέθοδο Fajans**:

Ζυγίζονται σε κάθε μια από τις 3 κωνικές φιάλες, **εκ διαφοράς, 0,10 – 0,12 g** πρότυπου NaCl, προστίθενται 50 ml απιοντισμένου νερού, 10 σταγόνες δείκτη* και μια σπατουλιά δεξτρίνης και τιτλοδοτούνται ταχέως, με όλες τις προφυλάξεις που προαναφέρθηκαν, μέχρι να παρατηρηθεί το πρώτο ρόδινο χρώμα στην εκτεταμένη επιφάνεια του ιζήματος. **Τηρούνται** κατά τα γνωστά οι κανόνες έκπλυσης, γεμίσματος και ανάγνωσης της προχοΐδας, στην οποία περιέχεται ο φωτοευαίσθητος $AgNO_3$!

Επειδή η διχλωροφλουορεσκεΐνη ευαισθητοποιεί τη φωτοχημική διάσπαση του $AgCl$ και ο σχηματιζόμενος μεταλλικός άργυρος καθιστά ασαφές το τελικό σημείο, η προσθήκη του δείκτη όχι από την αρχή αλλά λίγο πριν από το ισοδύναμο σημείο ελαχιστοποιεί το πρόβλημα. Για το λόγο αυτό, κατά την ογκομέτρηση του δεύτερου και τρίτου δείγματος, ο δείκτης θα ήταν καλό να προστίθεται μετά την προσθήκη του μεγαλύτερου μέρους του διαλύματος $AgNO_3$ και στη συνέχεια η ογκομέτρηση να γίνεται όσο το δυνατόν γρηγορότερα. Η περιορισμένη όμως ποσότητα του διαλύματος του $AgNO_3$ και η αυξημένη πιθανότητα κακής εκτίμησης και υπέρβασης του ισοδύναμου σημείου, **υπαγορεύουν στην πράξη την προσθήκη του δείκτη στην αρχή της ογκομέτρησης κάθε δείγματος υπό την προϋπόθεση όμως ότι **οι τιτλοδοτήσεις εκτελούνται ταχύτατα!***

Στο τέλος, και αφού εκτελεστούν και τα άγνωστα της τριάδας των φοιτητών, αν έχει περισσέψει AgNO_3 , εκτελείται και **μια τιτλοδότηση με τη μέθοδο Mohr**, καθαρά για συγκριτικούς λόγους, χωρίς να περιληφθεί στους υπολογισμούς του μέσου όρου των τιμών της κανονικότητας, ως εξής: Ζυγίζονται σε μια κωνική φιάλη κατά τα γνωστά **0,10** - 0,12 g πρότυπου NaCl , προστίθενται **50 mL απιοντισμένου νερού**, **2 mL δείκτη K_2CrO_4** και ακολουθεί η τιτλοδότηση μέχρι **εμφάνισης του καστανέρυθρου ιζήματος**.

Σημείωση: Ο AgNO_3 είναι πρωτογενής πρότυπη ουσία, οπότε η συγκέντρωση των διαλυμάτων του μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια από τη μάζα του και τον όγκο του διαλύματος. Η **τιτλοδότηση** των διαλυμάτων του με πρωτογενές χλωριούχο νάτριο **αποσκοπεί στην ελάττωση του σφάλματος ογκομέτρησης** που προκαλείται στις μεθόδους Mohr (όπου υπάρχει υπέρβαση του Ι.Σ.) και Fajans (από τη μη σύμπτωση του Ι.Σ. με το Τ.Σ.).

Υπολογισμός Κανονικότητας του AgNO_3

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{m(\text{mg}) \text{ πρωτογ. πρότ. NaCl}}{eqw_{\text{NaCl}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times V(\text{mL}) \text{ AgNO}_3}$$

όπου, $eqw_{\text{NaCl}} = 58,45 \text{ mg/meq}$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται η $\bar{N}(\text{AgNO}_3)$ από τις 3 μετρήσεις με τη **μέθοδο Fajans** και παρατίθενται τα συνήθη στατιστικά μεγέθη (% R, s, κλπ.).

ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Ζυγίζονται με ακρίβεια $\pm 0,0001\text{g}$, εκ διαφοράς, 0,10-0,12 g *αγνώστου δείγματος*, προστίθενται 50 ml απιοντισμένου νερού, 10 σταγόνες δείκτη διχλωροφλουορεσκεΐνης και μια σπατουλιά δεξτρίνης και ογκομετρούναι με *τη μέθοδο Fajans* κατά τα γνωστά *εις διπλούν* για *κάθε φοιτητή της τριάδας*.

Υπολογισμός της % Περιεκτικότητας του αγνώστου σε Cl^-
(από τις 2 Fajans)

$$(\%) \text{Cl}^- = \frac{\bar{N}(\text{meq}/\text{mL})_{\text{AgNO}_3} \times V(\text{mL})_{\text{AgNO}_3} \times eqw(\text{mg}/\text{meq})_{\text{Cl}^-}}{m(\text{mg})_{\text{δείγματος}}} \times 100$$

όπου, $eqw(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ mg/meq}$