

Titracije temeljene na reakciji nastajanja slabo topljivog taloga, usporedba teorijskih krivulja titracije s eksperimentalnim vrijednostima

Miše, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:492261>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-22**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**TITRACIJE TEMELJENE NA REAKCIJI NASTAJANJA SLABO
TOPLJIVOG TALOGA, USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA
TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA**

ZAVRŠNI RAD

MARTINA MIŠE

Matični broj: 324

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

**TITRACIJE TEMELJENE NA REAKCIJI NASTAJANJA SLABO
TOPLJIVOG TALOGA, USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA
TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA**

ZAVRŠNI RAD

MARTINA MIŠE

Matični broj: 324

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

**PRECIPITATION TITRATIONS, COMPARISON OF
THEORETICAL TITRATION CURVES WITH EXPERIMENTAL
VALUES**

BACHELOR THESIS

MARTINA MIŠE

Parent number: 324

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada: Titracije temeljene na reakcijama nastajanja slabo topljivog taloga, usporedba teorijskih krivulja titracije s eksperimentalnim vrijednostima

Mentor: doc. dr. sc. Lea Kukoč Modun

Pomoć pri izradi: Maja Biočić, mag.ing. cheming.

TITRACIJE TEMELJENE NA REAKCIJI NASTAJANJA SLABO TOPLJIVOG TALOGA, USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA

Martina Miše, 324

Sažetak: Cilj ovog rada je usporedba teorijskih titracijskih krivulja sa eksperimentalnim vrijednostima, za titracije temeljene na ravnotežama između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona u otopini. Teorijske titracijske krivulje biti će izračunate korištenjem znanja iz ravnoteža između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona u otopini te programa za tablično računanje (Excel). Eksperimentalna završna točka titracije određena korištenjem vizualnih indikatora (Mohrova i Volhardova metoda), biti će uspoređena sa točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski. Nadalje, određivanje završne točke titracije smjese analita provest će se potenciometrijski.

Ključne riječi: taložna titracija, potenciometrija, Mohrova i Volhardova metoda

Rad sadrži: 40 stranica, 17 slike, 5 tablice, 9 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Franko Burčul – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević – član
3. Doc. dr. sc. Lea Kukoč Modun – mentor

Datum obrane: 28.9.2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of chemistry and technology

Undergraduate Study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject: Precipitation titrations, comparison of theoretical titration curve with experimental values

Mentor: Lea Kukoč Modun, assistant prof. PhD

Technical assistance: Maja Biočić, mag. ing. chem. ing.

PRECIPITATION TITRATIONS, COMPARISON OF THEORETICAL TITRATION CURVE WITH EXPERIMENTAL VALUES

Martins Miše, 324

Abstract: The mean of this work is to compare of theoretical titration curve for precipitation titrations with experimental values. The titration curves will be calculated using equilibrium calculations and spreadsheet (Excel). The experimental end point, using selected visual indicator (Mohr and Volhard method), would be compared with equivalence point calculated using equilibrium calculations. Also, the end point of precipitation titration of the mixture of analyte will be located using potentiometric titration.

Keywords: precipitation titration, potentiometric titration, Mohr and Volhard method

Thesis contains: 40 pages, 17 figures, 5 tables, 9 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Franko Burčul, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Ivana Škugor Rončević, PhD, assistant prof. | member |
| 3. Lea Kukoč Modun, PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: 28.9.2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Lee Kukoč Modun uz neposredno vodstvo Maje Biočić mag. ing. chem. ing. u razdoblju od travnja do rujna 2018. godine.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti eksperimentalno taložne titracije
2. Korištenjem znanja o ravnotežama između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona u otopini te programa za tablično računanje (Excel) izračunati i skicirati teorijske krivulje titracije
3. Usporediti završne točke titracije određene korištenjem vizualnih indikatora, sa točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski
4. Odrediti završnu točku titracije smjese analita potenciometrijski

SAŽETAK

Cilj ovog rada je usporedba teorijskih titracijskih krivulja sa eksperimentalnim vrijednostima, za titracije temeljene na ravnotežama između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona u otopini. Teorijske titracijske krivulje biti će izračunate korištenjem znanja iz ravnoteža između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona u otopini te programa za tablično računanje (Excel). Eksperimentalna završna točka titracije određena korištenjem vizualnih indikatora (Mohrova i Volhardova metoda), biti će uspoređena sa točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski. Nadalje, određivanje završne točke titracije smjese analita provest će se potenciometrijski.

Ključne riječi: taložna titracija, potenciometrija, Mohrova i Volhardova metoda

SUMMARY

The mean of this work is to compare of theoretical titration curve for precipitation titrations with experimental values. The titration curves will be calculated using equilibrium calculations and spreadsheet (Excel). The experimental end point, using selected visual indicator (Mohr and Volhard method), would be compared with equivalence point calculated using equilibrium calculations. Also, the end point of precipitation titration of the mixture of analyte will be located using potentiometric titration.

Keywords: precipitation titration, potentiometric titration, Mohr and Volhard method

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| UVOD | 3 |
| 1. OPĆI DIO | 4 |
| 1.1. Taložne titracije, mjerenje volumena titranta | 4 |
| 1.2. Argentometrijske titracije | 5 |
| 1.2.1. Teorijska krivulja titracije | 6 |
| 1.2.2. Oblik titracijske krivulje | 8 |
| 1.2.3. Teorijska krivulja titracije smjese jodida i klorida | 9 |
| 1.2.4. Indiciranje završne točke titracije | 12 |
| 1.3. Kvantitativna primjena | 16 |
| 1.3.1. Analitička iskoristivost taložnih titracija | 17 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 18 |
| 2.1. Priprava otopina | 18 |
| 2.1.1. Priprava standardne otopine srebrovog nitrata | 18 |
| 2.1.2. Priprava standardne otopine amonijevog tiocijanata | 19 |
| 2.1.3. Priprava otopine željezovog(III) nitrata | 19 |
| 2.1.4. Priprava otopine dušične kiseline | 19 |
| 2.2. Instrumenti | 19 |
| 2.3. Mohrova metoda | 21 |
| 2.4. Volhardova metoda | 21 |
| 2.5. Određivanje jodida i klorida u smjesi – potenciometrijska titracija | 21 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 22 |
| 3.1. Određivanje Cl^- Mohrovom metodom | 22 |
| 3.2. Određivanje Cl^- Volhardovom metodom | 26 |
| 3.3. Potenciometrijsko određivanje smjese jodida i klorida | 30 |
| 4. ZAKLJUČAK | 38 |
| 5. LITERATURA | 39 |
| 6. PRILOZI | 40 |

UVOD

Titracija (titriranje, titrimetrija) je volumetrijski postupak kojim se određuje količina neke otopljene tvari mjerenjem obujma dodanoga reagensa. Zajednička je metoda za kvantitativnu kemijsku analizu pri određivanju nepoznate koncentracije određenog analita. Otopljena tvar kemijski reagira s otopinom reagensa točno poznate koncentracije sve do završetka reakcije, tj. točke ekvivalencije, kada je količina dodanoga reagensa ekvivalentna količini analizirane tvari. Kraj titracije, tzv. točku završetka titracije, čini nagla promjena nekoga svojstva titrirane otopine. Određuje se promjenom boje dodanoga indikatora, ili mjerenjem pH-vrijednosti, viskoznosti, refrakcije, temperature i dr. Reagens ili titrant se priprema kao standardna otopina.

Prve taložne titracije razvijene su potkraj osamnaestog stoljeća, određivanje K_2CO_3 i K_2SO_4 u kalijevom karbonatu. Kao titrant rabljen je kalcijev nitrat, $Ca(NO)_3$, što je rezultiralo nastajanjem slabo topljivih taloga $CaCO_3$ i $CaSO_4$. Završna točka titracije signalizirana je prestankom nastajanja novog taloga. Tijekom devetnaestog stoljeća razvoj metoda taložne titracije doživio je svoj vrhunac posebice razvojem metode određivanja srebrovih iona. Taložne titracije u kojima se srebrov ion rabi kao titrant nazivaju se argentometrijskim titracijama. Upravo su argentometrijske titracije danas najviše primjenjivane taložne titracije.

1. OPĆI DIO

1.1. Taložne titracije, mjerenje volumena titranta

U većine titrimetrijskih metoda mjeri se reagens, titrant, koji potpuno, u skladu s stehiometrijom kemijske reakcije, reagira s analitom. Kada se, što je često u analitičkom laboratoriju, mjeri volumen (obujam) titranta, ove se metode tradicionalno nazivaju volumetrijskim metodama. ^[1]

Kod taložnih titracija tvar koja se određuje (analit) u prihvatljivo brzom reakciji, poznatoga stehiometrijskog odnosa reagira s reagensom poznate koncentracije koji se dodaje iz birete. Dodavani se reagens naziva standardnom otopinom ili titrantom. Mjereni volumen titranta potreban za potpunost reakcije s određenim analitom analitički je signal. Budući da je u postupku mjerenja poznata koncentracija titranta, kao i kemijska reakcija između analita i titranta, moguće je izračunati koncentraciju analita. Za uspješno izvođenje titracije potrebno je zadovoljiti određene zahtjeve u reakciji. Također mora biti poznat stehiometrijski odnos analita i titranta, reakcija stvaranja taloga, na kojoj se temelji određivanje analita, mora biti zadovoljavajuće potpuna. Potpunost reakcije procjenjuje se iz ostvarene konstante reakcije. Reakcije stvaranja slabo topljivog taloga relativno su spore, odnosno heterogene se ravnoteže, na kojima se zasnivaju taložne titracije, uspostavljaju sporije od homogenih ravnoteža. ^[1]

Reakcija treba biti specifična, što znači da u njoj smiju sudjelovati samo naznačeni analit i titrant. Ni analit ni titrant ne smiju sudjelovati u paralelnim reakcijama. Ako u otopini uzorka ima interferirajućih vrsta, one moraju biti uklonjene ili maskirane prije titracije.

U trenutku ostvarivanja potpunosti reakcije između analita i titranta u reakcijskoj otopini mora se dogoditi važna promjena, vidljiva ili mjerljiva. To može biti promjena boje otopine ili promjena njezinih električnih, odnosno fizikalnih svojstava. Promjena boje otopine posljedica je prethodno dodanog indikatora koji indicira trenutak potpunosti reakcije između analita i titranta. ^[1]

U postupku titracije točke u kojoj se doda količina titranta ekvivalentna količini analita naziva se stehiometrijskom točkom ili točkom ekvivalencije. Točka u kojoj je vizualno ili s pomoću instrumenata zapažena potpunost reakcije između analita i titranta naziva se završnom točkom titracije. ^[1]

Kod uspješnog eksperimentalnog rada točka ekvivalencije i završna točka titracije ne bi se smjele razlikovati, odnosno razlika bi trebala biti minimalna i po mogućnosti poznata. Ova

se razlika uobičajeno naziva pogreškom titracije, a utvrđuje se teorijskim računanjem ili titracijom tzv. slijepa probe. Slijepa proba sadržava sve osim analita. Za korekciju pogreške titracije od volumena tiranta utrošenog do pojave završne točke titracije oduzme se volument titranta utrošen pri titraciji slijepa probe. ^[1]

Reakcije na kojima se zasnivaju taložne titracije moraju biti visoko selektivne, po mogućnosti specifične, prema ciljanom analitu u ispitivanom uzorku, te stehiometrijski odnos između analita i titranta tijekom formiranja taloga mora biti poznat i stabilan. Tipični primjeri slabo topljivih taloga poznatog stehiometrijskog sastava jesu talozi nastali u reakciji iona srebra i halida. Iako se standardna otopina srebrova iona često upotrebljuje za određivanje halida (I^- , Br^- , Cl^-), ove reakcije nisu selektivne, jer veći broj drugih aniona gradi slabo topljive srebrove soli, primjerice: arsenidi, karbonati, kromati, cijanidi, jodati, sulfidi, tiocijanati i drugi. Za taložne titracije uspješno se primjenjuju i organski taložni reagensi. ^[1]

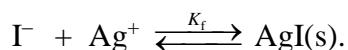
1.2. Argentometrijske titracije

Za teorijsko razmatranje promjena sastava otopine tijekom dodavanja titranta potrebno je računati podatke za konstrukciju krivulje titracije. Krivulja titracije dobije se ako se na apcisu koordinatnog sustava nanese volumen titranta, a na ordinatu neka funkcija koncentracije analita ili titranta. Krivulje argentometrijskih titracija slične su krivuljama titracija jakih kiselina s jakim bazom. Umjesto pH-vrijednosti, kod krivulja argentometrijskih titracija pojavljuje se pAg ili pX. Ionski produkt vode K_w , karakteristična je konstanta za titraciju jake kiseline s jakim bazom, a konstanta produkta topljivosti nastalog taloga K_{sp} , karakteristična je konstanta kod argentometrijskih titracija. ^[1]

Promjena koncentracija analita u području točke ekvivalencije, a time i uspješnost određivanja točke titracije, ovisi o produktu topljivosti titracijom nastalog taloga. Što je K_{sp} manji, promjena pAg ili pX u području točke ekvivalencije bit će veća. ^[1]

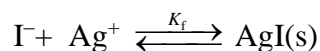
1.2.1. Teorijska krivulja titracije

U razmatranje je uzeta titracija iona Γ^- , s otopinom AgNO_3 . Reakcija formiranja taloga čiji je stupanj potpunosti kontroliran konstantom formiranja taloga, K_f , može se prikazati sljedećom jednačinom:



Za potrebe kvantitativne analitičke iskoristivosti neke reakcije uobičajeni je kriterij 99,9%-tna potpunost reakcije. Polazeći od tog zahtjeva, moguće je računati potrebnu konstantu formiranja, K_f (potrebna).

Na početku: $c \quad c$



Na kraju: $0,001 \times c \quad 0,001 \times c \quad 0,999 \times c$

$$K_f(\text{potrebna}) = \frac{0,999 \times c}{0,001 \times c \times 0,001 \times c} = \frac{10^6}{c^2}$$

Koristeći se reakcijom nastajanja slabo topljivog taloga, može se računati ostvarena konstanta formiranja taloga koja je jednaka recipročnoj vrijednosti konstante produkta topljivosti spomenutog taloga.

$$K_f(\text{ostvarena}) = \frac{1}{[\Gamma^-] \times [\text{Ag}^+]}$$

Uz poznavanje stehiometrijskog odnosa analita i titranta 1:1, računa se volumen u točki ekvivalencije:

$$V_A \times c_A = V_{\text{t.e.}} \times c_T$$

U točki ekvivalencije, stehiometrijski se izjednači broj molova analita s brojem molova titranta. Do točke ekvivalencije, prema stehiometrijskom računanju, nema titranta. Ipak kako je u otopini od početka titracije prisutan i slabo topljiv talog AgI , njegovim će otapanjem u otopini nastati i stanovito niska koncentracija srebrovih iona. Koncentracija srebrovih iona do točke ekvivalencije kontrolirana je produktom topljivosti srebrova jodida i viškom neistaloženog jodida. Nakon točke ekvivalencije dolazi do naglog porasta koncentracije titranta, srebrovog iona. ^[1]

Krivulje taložnih titracija imaju dva karakteristična područja, prije i poslije točke ekvivalencije, te jednu karakterističnu točku, točku ekvivalencije.

1. Računanje pAg prije točke ekvivalencije

Prije točke ekvivalencije pAg-vrijednost računa se posredno na temelju koncentracije zaostalog analita (neistaloženog analita), s kojom se može povezati preko konstante produkta topljivosti formiranog slabo topljivog taloga:

$$[\Gamma^-] = \frac{V_{\text{t.e.}} - V}{V_{\text{t.e.}}} \times c_A \times \left(\frac{V_A}{V_A + V} \right)$$

Srebrovi ioni prije točke ekvivalencije potječu isključivo iz ravnoteže otapanja formiranoga slabo topljivog taloga koja je pod kontrolom viška analita:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{[\Gamma^-]}$$

2. Računanje pAg u točki ekvivalencije

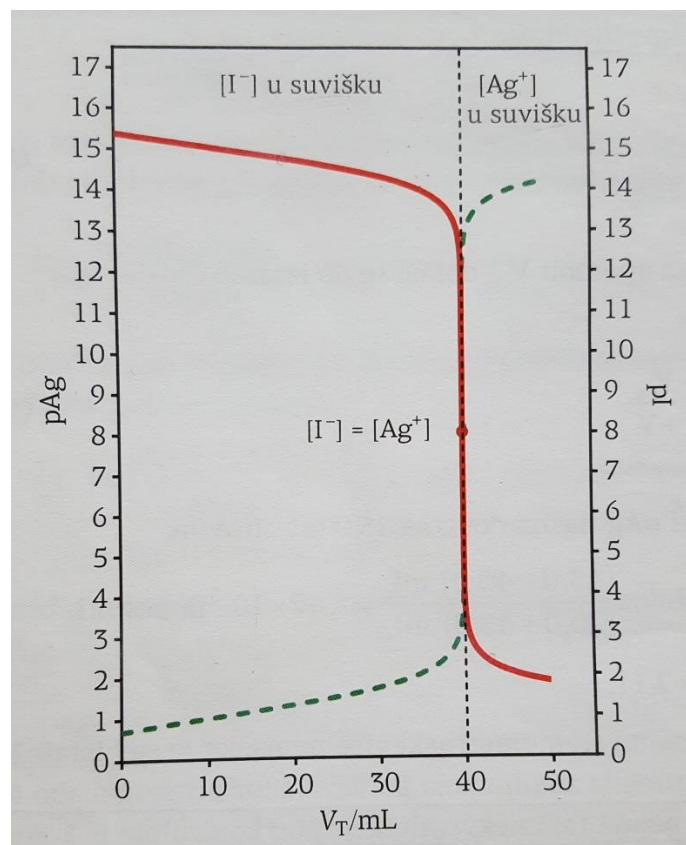
U točki ekvivalencije, prema teorijskom razmatranju, koncentracije iona analita i titranta izjednačene su i kontrolirane konstantom produkta topljivosti nastalog taloga:

$$[\text{Ag}^+] = [\Gamma^-] = x$$

3. Računanje pAg poslije točke ekvivalencije

Poslije točke ekvivalencije u reakcijskoj se otopini gomila množina titranta koja određuje koncentraciju Ag^+ , odnosno pAg- vrijednost:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{V \times c_T - V_A \times c_A}{V_A + V}$$



Slika 1-1 Primjer argentometrijske krivulje titracije^[1]

1.2.2. Oblik titracijske krivulje

Što su veće koncentracije analita i titranta, to je veći skok na titracijskoj krivulji. Nadalje, na oblik krivulje titracije utječe i konstanta produkta topljivosti formiranog slabo topljivog taloga. Ostvarena je konstanta obrnuto proporcionalna konstanti produkta topljivosti, što znači da je ostvarena konstanta to veća što je formirani talog slabije topljiv, odnosno što je njegova konstanta produkta topljivosti manja. Kod jednostavnoga stehiometrijskog odnosa reakcije titracije (1:1) točke ekvivalencije nalaze se u točki infleksije krivulje titracije, na strmom dijelu krivulje. Budući da je u infleksiji krivulje titracije nagib najveći, prva derivacija podataka krivulje titracije pokazivat će vršak u točki ekvivalencije:

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \text{najveća vrijednost,}$$

dok će druga derivacija u točki ekvivalencije imati vrijednost 0:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial^2 x} = 0$$

Pri reakcijama titracije sa složenijim stehiometrijskim odnosom, krivulja titracije nije simetrična u blizini točke ekvivalencije. Točka ekvivalencije u ovim se slučajevima ne nalazi na sredini strmog dijela krivulje. Topljivost taloga ovisi o njegovoj konstanti produkta topljivosti i o stehiometrijskom odnosu između kationa i aniona u formuli taloga. Za kvantitativnu analitičku iskoristivost neke reakcije nastajanja slabo topljivog taloga važna je potpunost procesa taloženja tijekom titracije kako bi krivulja titracije imala zamjetan nagib, što omogućuje jednostavnu procjenu završne točke titracije. Za istu ciljanu potpunost reakcije taloženja (99,9 %-tnu) potrebna konstanta formiranja taloga znatno ovisi o stehiometrijskom odnosu nastalog taloga. ^[1]

1.2.3. Teorijska krivulja titracije smjese jodida i klorida

Taložnom je titracijom moguće određivati više iona u smjesi, pod uvjetom da im se topljivost dovoljno razlikuje. Ako se određuju dva iona u smjesi, ion koji tvori manje topljiv talog prvi će se taložiti.

U razmatranje je uzeta titracija smjese jodidnog i kloridnog iona istih koncentracija s otopinom srebrovog nitrata.

Iz poznatih konstanti produkta topljivosti srebrovih halida, a budući da je riječ o slabo topljivim talozima s istim stehiometrijskim odnosom, može se zaključiti da se tijekom titracije prvo talože jodidi. ^[1]

$$K_{sp}(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$$

S obzirom da se vrijednosti konstanti razlikuju za više od četiri reda veličine, može se pretpostaviti da je moguće pojedinačno određivanje množine pojedinog iona u smjesi. U slijedu tog razmišljanja očekujemo da će krivulja titracije imati dvije točke ekvivalencije i tri područja. Volumen titranta potreban da bi se dosegla prva točka ekvivalencije računa se na uobičajeni način:

$$V_A(\text{I}^-) \times c_A(\text{I}^-) = \{V_{t.e.}\}_1 \times c_T$$

1. Računanje pAg prije točke ekvivalencije

Nakon dodatka određenog volumena titranta koncentracija neistaloženog jodida u otopini može se računati jednadžbom:

$$[I^-] = \frac{V_{t.e.} - V}{V_{t.e.}} \times c_A \times \left(\frac{V_A}{V_A + V} \right)$$

A potom koncentraciju Ag^+ :

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}(AgI)}{[I^-]}$$

2. Računanje pAg u prvoj točki ekvivalencije

U prvoj točki ekvivalencije došlo je do potpunog taloženja srebrovog jodida te stehiometrijski ni srebrovih ni jodidnih iona nema više u reakcijskoj otopini. Međutim, srebrovih i jodidnih iona doista ima iz ravnoteže otapanja srebrova jodida:

$$[Ag^+] = [I^-] = x = \sqrt{K_{sp}(AgI)}$$

Potrebno je provjeriti je li ova koncentracija srebrovih iona dovoljna da s prisutnom koncentracijom kloridnih iona prekorači konstantu produkta topljivosti srebrovog klorida, za koje je pak nužno izračunati razrjeđenje:

$$[Cl^-] = \frac{V_p \times c_p(Cl^-)}{V_p \times \{V_{t.e.}\}_1}$$

Međusobnim množenjem izračunatih koncentracija Ag^+ i Cl^- dobiva se reakcijski produkt, Q_0 .

$$[Cl^-] \times [Ag^+] = Q_0$$

Ukoliko je vrijednost Q_0 veća od konstante produkta topljivosti srebrovog klorida, što upućuje na zaključak da u prvoj točki ekvivalencije nastaje talog srebrovog klorida.

U ovom slučaju u prvoj točki ekvivalencije došlo je do prekoračenja konstante produkta topljivosti te stoga koncentracija iona srebra proizlazi iz otapanja srebrovog klorida koje je kontrolirano koncentracijom klorida u otopini (zanemarujući smanjenje koncentracije klorida u otopini uzrokovano reakcijom stvaranja slabo topljivog srebrovog klorida):

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]}$$

S analitičkog aspekta važno je ustanoviti utječe li argentometrijska titracija jodida u smjesi s kloridom na pouzdanost određivanja jodida, odnosno je li pogreška pri tom određivanju prihvatljiva. Polazeći od pretpostavke da je pogreška od 1 % prihvatljiva, može se provjeriti hoće li se tirant trošiti na drugi analit kada se doda 24,75 mL ukoliko razmatramo slučaj gdje je volumen prve točke ekvivalencije pri 25,00 mL.

3. Računanje pAg između prve i druge točke ekvivalencije

Volumen titranta potreban za doseganje druge točke ekvivalencije, odnosno potreban volumen titranta za prevođenje drugog analita u slabo topljiv talog, računa se na uobičajeni način:

$$V_A(\text{Cl}^-) \times c_A(\text{Cl}^-) = \{V_{\text{t.e.}}\}_2 \times c_T$$

Nakon dodatka određenog volumena titranta koncentracija neistaloženog klorida u otopini može se računati u nešto preinačenu obliku:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\{V_{\text{t.e.}}\}_2 - (V - \{V_{\text{t.e.}}\}_1)}{\{V_{\text{t.e.}}\}_2} \times c_P(\text{Cl}^-) \times \left(\frac{V_A}{V_A + V} \right)$$

Koncentracija Ag^+ računa se na uobičajeni način koristeći se konstantom produkta topljivosti:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}$$

4. Računanje pAg u drugoj točki ekvivalencije

U drugoj točki ekvivalencije u otopini su prisutna dva slabo topljiva taloga koja razmjerno svojoj topljivosti pridonose ukupnoj koncentraciji Ag^+ , pa se može pisati:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgI})} + \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}$$

5. Računanje pAg poslije druge točke ekvivalencije

Koncentracija Ag^+ poslije druge točke ekvivalencije može se izračunati korištenjem jednadžbe:

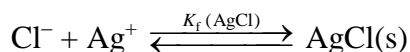
$$[\text{Ag}^+] = c_T \times \frac{V - (\{V_{\text{t.e.}}\}_1 + \{V_{\text{t.e.}}\}_2)}{V_A + V}$$

1.2.4. Indiciranje završne točke titracije

Kod taložnih titracija završetak reakcije između analita i titranta načelno je trenutak prestanka stvaranja taloga u otopini. Dakako, završnu točku titracije veoma je teško uočiti bez dodatka odgovarajućeg indikatora reakcijskoj otopini. Za uočavanje završne točke titracije upotrebljavaju se vizualni indikatori ili potenciometrijska naprava s odgovarajućom indikatorskom elektrodom.

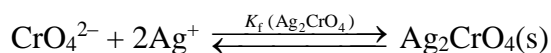
Prvi primijenjeni vizualni indikator bio je dodatak male količine K_2CrO_4 kod Mohrove metode za određivanja klorida uporabom standardne otopine $AgNO_3$ kao titranta. Mohrovu je metodu prvi opisao njemački farmaceutski kemičar Karl Friedrich Mohr, 1865. godine. Mohr se smatra pionir u razvoju titrimetrijskih metoda određivanja. Kako su naknadna istraživanja upozorila na kancerogeno djelovanje Cr(VI) danas se Mohrova metoda određivanja klorida rijetko i s oprezom primjenjuje u laboratorijskoj praksi. ^[1]

Kod ove metode u završnoj točki titracije pojavljuje se crveno-smeđa boja taloga $Ag_2CrO_4(s)$. Reakcija formiranja taloga tijekom titracije te u završnoj točki titracije može se ilustrirati sljedećim pripadajućim konstantama:



$$K_f(AgCl) = \frac{1}{K_{sp}(AgCl)} = \frac{1}{1,8 \times 10^{-10}} = 5,6 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1}$$

Kada je taloženje kloridnog iona završeno, prvi suvišak titranta nakon točke ekvivalencije reagira s indikatorom te nastaje crveno-smeđi talog:



$$K_f(Ag_2CrO_4) = \frac{1}{K_{sp}(Ag_2CrO_4)} = \frac{1}{1,2 \times 10^{-12}} = 8,3 \times 10^{11} \text{ mol L}^{-1}$$

Uspoređujući vrijednosti konstanti nastajanja analita i indikatora s titrantom, odnosno uspoređujući njihove konstante produkta topljivosti, brzopleto bi se moglo zaključiti da s titrantom prije reagira indikator, a potom analit. Međutim zbog različite stehiometrije, unatoč manjoj konstanti produkta topljivosti, srebrov kromat ipak je topljivija sol od srebrovog klorida.

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{1,2 \times 10^{-12}}{4}} = 6,69 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

U točki ekvivalencije koncentracija srebrovih iona jednaka je topljivosti taloga. Koristeći se izračunom koncentracija srebrova iona, moguće je računati potrebnu koncentraciju kromata koja omogućuje početak nastajanja crveno-smeđeg taloga, koji indicira završetak titracije:

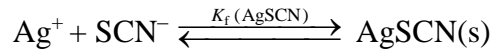
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,3 \times 10^{-5})^2} = 6,68 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Ponajprije kromat će, prisutan u računanjem dobivenoj koncentraciji, svojom žutom bojom intenzivno obojiti reakcijsku otopinu te ometati uočavanje pojave crveno-smeđeg taloga. Zbog tog razloga potrebno je dodatkom manje količine indikatora sniziti koncentraciju kromata u otopini, što opet zahtjeva veću koncentraciju srebrovih iona za prekoračenje konstante produkta topljivosti od one koja slijedi iz topljivosti osnovnog taloga. U praksi se koncentracija kromata najčešće kreće od $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.^[3]

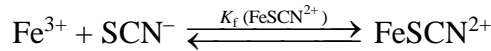
Mohrova je metoda u osnovi argentometrijska titracija smjese ($\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$) pa se potrošak titranta u indikatorskoj reakciji s kromatom ne može zanemariti. Volumen titranta potreban za korekciju često se određuje titracijom suspenzije kalcijeva karbonata uz prisutnost kromata u istoj koncentraciji kao i kod titracije klorida.^[1]

Alternativno, izvor pogreške može se kompenzirati tako da se otopina srebrovog nitrata standardizira uz iste eksperimentalne uvjete uporabom natrijevog klorida kao primarnog standarda. Mohrova metoda se primjenjuje u pH području od 7 do 10. U kiselom području indikatorsku reakciju ometa paralelna reakcija protoniranja kromata, a kod visoke pH-vrijednosti nastaje srebrov hidroksid.^[1]

Druga taložna titracija uz uporabu vizualnog indikatora je Volhardova metoda određivanja Ag^+ titracijom SCN^- uz Fe^{3+} indikator. Volhardova metoda je dobila ime po njemačkom kemičaru Jacobu Volhardu, koju je opisao 1874. godine. Reakcija nastajanja slabo topljivog taloga te reakcije indiciranja završne točke titracije prikazuju se sljedećim ravnotežama i pripadajućim konstantama:

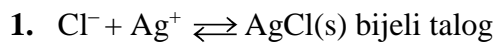


$$K_f(\text{AgSCN}) = \frac{1}{K_{sp}(\text{AgSCN})} = \frac{1}{1,1 \times 10^{-12}} = 9,1 \times 10^{11} \text{ mol L}^{-1}$$

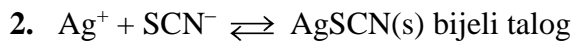


$$K_f(\text{FeSCN}^{2+}) = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^-]} = 1,05 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$$

Metoda je poslije primijenjena i za neizravno određivanje aniona koji tvore slabo topljive taloge sa srebrom (Cl^- , I^- , Br^- , SCN^-) u kiseloj sredini, povratnom titracijom. U reakcijsku otopinu dodaje se točno poznata množina srebrovog nitrata da bi se potpuno istaložio anion:



Zatim se višak srebrovog iona određuje titracijom s otopinom kalijevog tiocijanata:



Završna točka titracije određuje se dodatkom željezovog(III) iona koji tvori topljivi crveni kompleks s prvim suviškom tiocijanatnog iona:



Ako je slabo topljiv talog AgX manje topljiv od AgSCN , nije nužno uklanjati talog prije titracije. S druge strane, ako je slabo topljiv talog više topljiv od AgSCN , nužno je uklanjanje taloga, jer će reagirati s titrantom te uzrokovati višu i difuznu završnu točku. Ovakav slučaj se javlja pri određivanju kloridnog iona, gdje se formirani slabo topljiv talog srebrovog klorida uklanja filtracijom prije titracije. Specifično je određivanje I^- , kod kojeg se ne smije dodati željezo(III) prije potpunog taloženja jodidnog iona, jer bi ga željezo(III) oksidiralo.

Volhardova se metoda mora provoditi u kiseloj sredini zbog željeza(III) koje će se već u slabo kiselom mediju taložiti u obliku hidroksida.^[1]

Treći način vizualnog indiciranja završne točke titracije jest primjena adsorpcijskih indikatora tzv. Fajansova metoda. Pri ovom postupku indikatorska se reakcija događa na površini taloga. Indikator, koji je po prirodi organska tvar, bojilo, je prisutan u otopini u ioniziranom obliku,

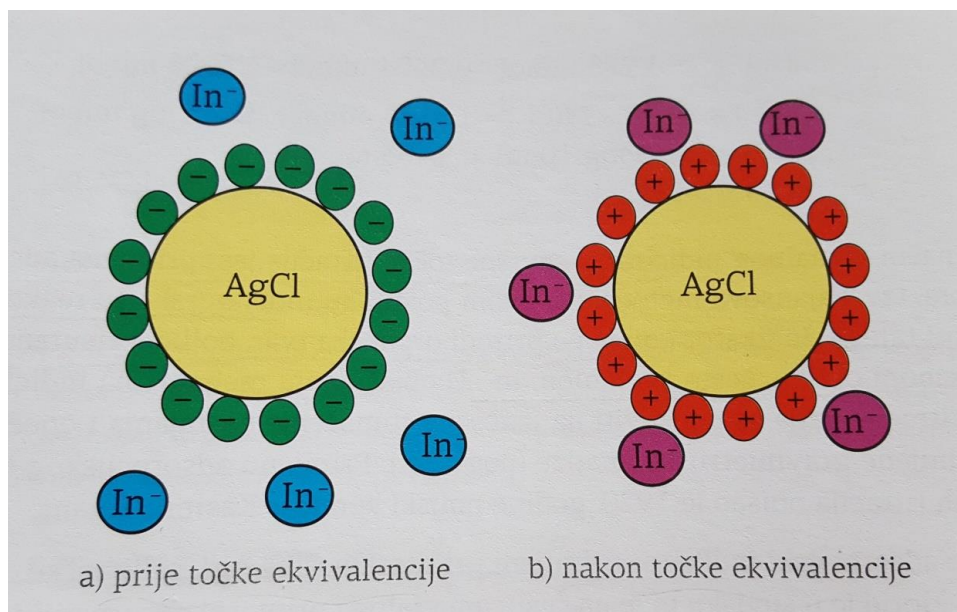
često kao anion, In^- . Primjenu adsorpcijskih indikatora kod taložnih titracija opisao je 1920. godine poljski kemičar Kasimir Fajans. ^[1]

Kada se adsorpcijski indikator primjeni pri titraciji Cl^- s Ag^+ , prije točke ekvivalencije u otopini klorid je u suvišku te je na česticama taloga primarni adsorpcijski sloj, Cl^- . Zbog toga čestice taloga odbijaju anionski oblik indikatora, a kao sekundarni adsorpcijski sloj za čestice taloga vežu se kationi iz otopine. Poslije prekoračenja točke ekvivalencije u otopini je višak titranta pa čestice taloga stoga imaju pozitivan naboj te privlače anionski oblik indikatora koji formira sekundarni adsorpcijski sloj. Indikator u otopini pokazuje jednu boju, a adsorbira na čestice taloga drugu. Promjena boje indikatora indicira potpunost reakcije između analita i titranta. ^[1]

Tablica 1. Pregled nekih vizualnih indikatora koji se koriste u argentometrijskim titracijama

| Indikator | Argentometrijska titracija | Promjena boje | Analit | pH |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------|--|-------|
| Kalijev kromat | Mohrova metoda | žuto-crvenosmeđa | Cl^- , Br^- | 6,5-9 |
| Kalijev tiocijanat Fe^- | Volhardova metoda | bijela-crvena | Cl^- , Br^- , I^- | <3 |
| Diklorofluorescein | Fajansova metoda | plavozelena-zelena | Cl^- , Br^- , I^- | 4,4-6 |
| Fluorescein | Fajansova metoda | ružičasta-zelena | Cl^- | 4-4,5 |
| Eozin | Fajansova metoda | bezbojno-zelena | Br^- , I^- , SCN^- | 0-3 |

Fluoroscein se može upotrijebiti kao indikator kod titracije bilo kojeg halida u neutralnom mediju, jer se neće adsorbirati na čestice taloga prije točke ekvivalencije. Diklorofluorescein će istisnuti Cl^- s česticama taloga kod pH-vrijednosti 7, ali neće pri pH-vrijednosti 4. Eozin nije pogodan za titraciju klorida, jer se zbog velikog adsorpcijskog afiniteta veže za čestice taloga prije točke ekvivalencije neovisno o pH-vrijednosti otopine. ^[1]



Slika 1-2 Djelovanje adsorpcijskih indikatora kod argentometrijske titracije kloridnog iona^[1]

Glavni izvor pogrešaka kod argentometrijskih titracija jest fotodekompozicija nastalih slabo topljivih taloga, koja je katalizirana adsorpcijom indikatora. Titracijom nastali talog idealno je bez naboja u točki ekvivalencije jer nijedan od iona koji sudjeluje u reakciji nije u suvišku. U blizini točke ekvivalencije debljina primarnog adsorpcijskog sloja postaje iznimno mala, jer je gotovo sav analit potrošen. Zbog toga dolazi do približavanja čestica taloga, što omogućuje koagulaciju. Koagulacija smanjuje površinu nastalog taloga te se tako remeti oštrina promjene boje u završnoj točki titracije.^[1]

Danas se u analitičkim laboratorijima, posebice za niže, koncentracije analita, sve više primjenjuje potenciometrija za indiciranje završne točke taložnih titracija.

1.3. Kvantitativna primjena

Za kvantitativna određivanja velikog broja različitih vrsta primjenom taložnih titracija veoma često se upotrebljuje otopina srebrovog nitrata, AgNO_3 , koji prihvatljivo udovoljava zahtjevima primarnog standarda. Određivanje se najčešće temelji na izravnoj titraciji ili povratnoj titraciji. Kod primjene povratne titracije u prvom se koraku dodatkom standardne otopine srebrovog nitrata istaloži analit, a potom se odredi suvišak Ag^+ iona u povratnoj titraciji sa standardom otopinom kalijevog tiocijanata, KSCN . Pri povratnoj titraciji primjenjuje se Volhardov postupak indiciranja završne točke titracije, što znači da je pH-vrijednost reakcijske otopine

pomaknuta prema nižim vrijednostima kako ne bi došlo do taloženja indikatora, Fe^{3+} . Prije povratne titracije pri nekim određivanjima, u slučajevima kada je talog srebrovog tiocijanata manje topljiv od primarno nastalog taloga između analita i srebrovih iona, potrebno je ukloniti taloga nastao u prvom koraku.^[1]

Kalijev tiocijanat nema obilježja primarnog standarda pa je njegovu pouzdanu koncentraciju potrebno odrediti u paralelnoj titraciji sa standardnom otopinom srebrovog nitrata. Oba su pripravljena standarda stabilna u dužem razdoblju ako su pohranjeni na primjeren način.^[1]

1.3.1. Analitička iskoristivost taložnih titracija

Taložne su titracije, s obzirom na osnovna obilježja: točnost, preciznost, osjetljivost te potrebno vrijeme za analizu, usporedive s drugim titracijama pri kojima se uspostavljaju homogene ravnoteže, kao što su kiselo-bazne, kompleksometrijske i redoks titracije. Taložne se titracije mogu s uspjehom primijeniti i na pojedinačno određivanje određenog iona u smjesi. Kao što je prethodno navedeno za uspješnu analizu smjese, primjenom taložnih titracija, razlika u topljivosti pojedinih taloga mora biti zadovoljavajuća.^[1]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopina

Sve otopine koje su korištene pripravljene su od kemikalija čistoće stupnja analitičkog reagensa. Za dobivanje titracijskih krivulja sve su otopine bile svježije pripravljane.

Tablica 2 - Kemikalije korištene za pripravu eksperimentalnih otopina

| Kemikalija | molekulska formula | Dobavljač |
|----------------------|----------------------------|-----------------------|
| Srebrov nitrat | AgNO_3 | p.a. "Kemika", Zagreb |
| Amonijev tiocijanat | NH_4SCN | p.a. "Kemika", Zagreb |
| Kalijev kromat | K_2CrO_4 | p.a. "Kemika", Zagreb |
| Željezov(III) nitrat | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | p.a. "Kemika", Zagreb |
| Dušična kiselina | HNO_3 | p.a. "Kemika", Zagreb |

2.1.1. Priprava standardne otopine srebrovog nitrata

Srebrov nitrat, AgNO_3 , nije primarni standard, jer je kao i većina srebrovih soli, fotoosjetljiv i izlaganjem svjetlosti dolazi do redukcije srebrovih iona u elementarno srebro. Prije korištenja potrebno ga je standardizirati standardnom otopinom natrijevog klorida.

Standardna otopina natrijevog klorida priprema se tako da se određena masa natrijevog klorida stavi u porculanski lončić i stavi ga se žariti 2 sata na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Pošto se žarenje završi, lončić se prenese u eksikator i ostavi hladiti 1 sat. Poslije hlađenja važe se na analitičkoj vagi što točnije, izvagana masa natrijevog klorida $5,8454\text{ g}$ prenese se u odmjernu tikvicu volumena 1 L i otopi u destiliranoj vodi. Ovako pripravljena otopina natrijevog klorida ima koncentraciju $0,1000\text{ mol L}^{-1}$.

Za otopinu srebrovog nitrata koncentracije $0,1\text{ mol L}^{-1}$, potrebno je odvagati približno 17 g srebrovog nitrata, $M(\text{AgNO}_3) = 169,874\text{ g mol}^{-1}$ i otopiti u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 1 L .

2.1.2. Priprava standardne otopine amonijevog tiocijanata

Amonijev tiocijanat dostupan je analitičkog stupnja čistoće, bez halogenidnih aniona i drugih interferirajućih vrsta, ali se ipak ne koristi kao primarni standard. Amonijev tiocijanat je izrazito higroskopan, a prilikom sušenja se razlaže. Sušenje soli vrši se u sušioniku na 120 °C. Pošto se sušenje završi, posudica se prenese u eksikator i ostavi hladiti 1 sat. Za pripravu 0,1 mol L⁻¹ otopine potrebno je odvagati oko 8,5 g amonijevog tiocijanata i otopiti u odmjernoj tikvici volumena 1 L. Standardizacija ovako pripremljenih otopina radi se sa standardnom otopinom srebrovog nitrata.

2.1.3. Priprava otopine željezovog(III) nitrata

Za pripremu 100 mL otopine željezova (III) nitrat koncentracije 0,1 mol L⁻¹ potrebno je otopiti 4,04 g Fe(NO₃)₃ (čistoće 100 %) u malo deionizirane ili destilirane vode. Nakon što se sva čvrsta tvar otopi, dobivena se otopina razrijedi do točnog volumena deioniziranom (destiliranom) vodom.

2.1.4. Priprava otopine dušične kiseline

Za pripremu 50 mL otopine dušične kiseline koncentracije 6 mol L⁻¹ potrebno je razrijediti 21 mL otopine HNO₃ koncentracije 65 % do točnog volumena deioniziranom (destiliranom) vodom.

2.2. Instrumenti

Za mjerenje potencijala smjese klorida i jodida korišten je milivoltmetar Mettler Toledo SevenMulti (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Švicarska) opremljen ion selektivnom elektrodom Ag/AgCl, Mettler Toledo InLab® 302.



Slika 2-1 Milivoltmetar Mettler Tolero SevenMulti opremljen ion selektivnom elektrodom Ag/AgCl.

Za precizno dodavanje različitih mikrolitarskih volumena otopina, korištene su mikropipete po Eppendorfu s ručnim držačem, Nichiryo Nichiryo, Tokyo, Japan), za raspone volumena od 100 do 1000 μL (slika 2-1).



Slika 2-2 Mikropipeta s ručnim držačem

2.3. Mohrova metoda

Postupak određivanja:

Dobiveni uzorak otopine kloridnih aniona razrijedi se destiliranom vodom do oznake u odmjerne tikvici. Otpipetira se alikvot pripravljene otopine od 20,0 mL trbušastom pipetom i ulila u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 mL, doda 1 mL otopine kalijevog kromata, te razrijedi destiliranom vodom do 100 mL. Otopina se titrira sa standardnom otopinom srebrovog nitrata do nastanka blage crvenosmeđe boje jer dolazi do adsorpcije taloga srebrovog kromata na talog srebrovog klorida koji je bijele boje. Eksperiment sam ponovila tri puta.

2.4. Volhardova metoda

Postupak određivanja:

Dobiveni uzorak otopine kloridnih aniona razrijedi se destiliranom vodom do oznake u odmjerne tikvici. Otpipetira se alikvot od 20 mL u Erlenmeyerovu tikvicu, te doda 5 mL dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Zatim se dodaje standardnu otopinu srebrovog nitrata dok se ne završi taloženje srebrova klorida. Tikvica se snažno promućka, te doda još par kapi otopine srebrovog nitrata da vidimo hoće li doći do zamućenja. Kada se otopina prestala mutiti započne se filtracija taloga srebrovog klorida koja se vrši preko filter papira, te se ispere 1 vol. % dušičnom kiselinom. U filtrat se doda 1 mL otopine željezovih(III) iona te titrira sa standardnom otopinom amonijevog tiocijanata, $c(\text{SCN}^-) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do nastanka crvenog obojenja zbog dobivanja kompleksa $(\text{FeSCN})^{2+}$. Eksperiment sam ponovila tri puta.

2.5. Određivanje jodida i klorida u smjesi – potencimetrijska titracija

Postupak određivanja:

Dobiveni uzorak otopine smjese analita se razrijedi destiliranom vodom do oznake u odmjerne tikvici. Otpipetira se alikvot od 5 mL u čašu, te razrijedi s vodom do 100 mL kako bi elektrode bile u potpunosti uronjene u otopinu. Zatim se dodaje po 0,1 mL otopine srebrovog nitrata, te prati promjenu potencijala kako bi se uočila prva i druga točka ekvivalencije. Dodaje se srebrov nitrat dok se kloridni ioni nisu u potpunosti istaložili. Eksperiment sam ponovila dva puta.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Određivanje Cl⁻ Mohrovom metodom

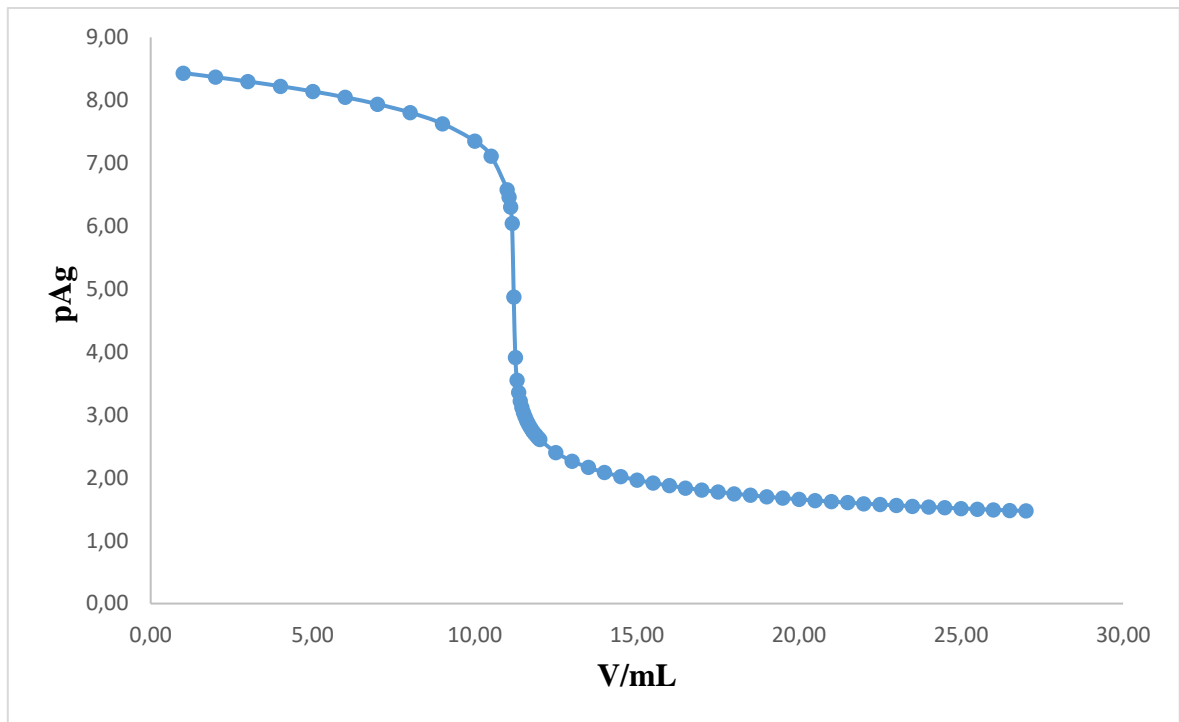
Mohrova metoda je metoda određivanja kloridnih iona argentometrijskim titracijama uz K₂CrO₄ kao indikator.

1. Teorijski dio

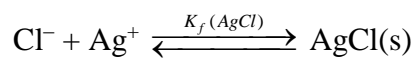
| | A | B | C | D | E | F | G |
|----|--|----------|---------------------|--------------------|------|--------------------------|----------|
| 1 | $c_A =$ | 0,0562 | mol L ⁻¹ | | | $K_{neu}(\text{potrel})$ | 3,17E+08 |
| 2 | $V_A =$ | 20,00 | mL | | | | |
| 3 | $c_T =$ | 0,1003 | mol L ⁻¹ | | | $K_{neu}(\text{ostva})$ | 5,56E+09 |
| 4 | $K_{sp} =$ | 1,80E-10 | | | | | |
| 5 | Proračun volumena točke ekvivalencije: | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | $V_{t.e.} =$ | 11,21 | mL | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | V / mL | [Cl ⁻] | [Ag ⁺] | pCl | pAg | |
| 10 | | 0,00 | 5,62E-02 | | 1,25 | | |
| 11 | | 1,00 | 4,88E-02 | 3,69E-09 | 1,31 | 8,43 | |
| 12 | | 2,00 | 4,20E-02 | 4,29E-09 | 1,38 | 8,37 | |
| 13 | | 3,00 | 3,58E-02 | 5,03E-09 | 1,45 | 8,30 | |
| 14 | | 4,00 | 3,01E-02 | 5,98E-09 | 1,52 | 8,22 | |
| 15 | | 5,00 | 2,49E-02 | 7,23E-09 | 1,60 | 8,14 | |
| 16 | | 6,00 | 2,01E-02 | 8,96E-09 | 1,70 | 8,05 | |
| 17 | | 7,00 | 1,56E-02 | 1,15E-08 | 1,81 | 7,94 | |
| 18 | | 8,00 | 1,15E-02 | 1,57E-08 | 1,94 | 7,81 | |
| 19 | | 9,00 | 7,65E-03 | 2,35E-08 | 2,12 | 7,63 | |
| 20 | | 10,00 | 4,05E-03 | 4,44E-08 | 2,39 | 7,35 | |
| 21 | | 10,50 | 2,34E-03 | 7,69E-08 | 2,63 | 7,11 | |
| 22 | | 11,00 | 6,85E-04 | 2,63E-07 | 3,16 | 6,58 | |
| 23 | | 11,05 | 5,23E-04 | 3,44E-07 | 3,28 | 6,46 | |
| 24 | | 11,10 | 3,61E-04 | 4,99E-07 | 3,44 | 6,30 | |
| 25 | | 11,15 | 1,99E-04 | 9,03E-07 | 3,70 | 6,04 | |
| 26 | V t.e. | 11,20 | 1,34E-05 | 1,34E-05 | 4,87 | 4,87 | |
| 27 | | 11,25 | 1,48E-06 | 1,22E-04 | 5,83 | 3,91 | |
| 28 | | 11,30 | 6,38E-07 | 2,82E-04 | 6,19 | 3,55 | |
| 29 | | 11,35 | 4,08E-07 | 4,41E-04 | 6,39 | 3,36 | |
| 30 | | 11,40 | 3,00E-07 | 6,00E-04 | 6,52 | 3,22 | |
| 31 | | 11,45 | 2,37E-07 | 7,59E-04 | 6,62 | 3,12 | |
| 32 | | 11,50 | 1,96E-07 | 9,17E-04 | 6,71 | 3,04 | |
| 33 | | 11,55 | 1,68E-07 | 1,07E-03 | 6,78 | 2,97 | |
| 34 | | 11,60 | 1,46E-07 | 1,23E-03 | 6,83 | 2,91 | |

Slika 3-1 Excel tablica s proračunom teorijske krivulje titracije

Potpuna excel tablica s korakom od 0,05 mL (što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije) nalazi se u digitalnom dijelu završnog rada kao prilog 1.



Slika 3-2 Teorijska krivulja titracije: 20 mL otopine kloridnih iona koncentracije ($c = 0,05620 \text{ mol L}^{-1}$), s otopinom srebrovog iona ($c(\text{Ag}^+) = 0,10025 \text{ mol L}^{-1}$)



$$K_f(\text{potrebna}) = \frac{10^6}{c^2} = \frac{10^6}{0,0562^2} = 3,17 \times 10^8$$

$$K_f(\text{ostvarena}) = \frac{1}{[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]} = (K_{\text{sp}}(\text{AgCl}))^{-1} = (1,8 \times 10^{-10})^{-1} = 5,6 \times 10^9$$

$$V_A \times c_A = V_{\text{tr.}} \times c_T$$

$$0,0562 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20 \text{ mL} = V_{\text{te.}} \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_{\text{te.}} = 11,21 \text{ mL}$$

- Prije točke ekvivalencije: $V = 10,0 \text{ mL}$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{te.}} - V}{V_{\text{te.}}} \times c_A \times \left(\frac{V_A}{V_A + V} \right) = \frac{(11,21 - 10) \text{ mL}}{11,21 \text{ mL}} \times 0,0562 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20 \text{ mL}}{(20 + 10) \text{ mL}}$$

$$[\text{Cl}^-] = 4,044 \times 10^{-3} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{4,044 \times 10^{-3} \text{ mmol mL}^{-1}} = 4,45 \times 10^{-8} \text{ mmol mL}^{-1}$$

- U točki ekvivalencije: $V = 11,21 \text{ mL}$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5}$$

- Nakon točke ekvivalencije: $V = 15,00 \text{ mL}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{V \times c_{\text{T}} - V_{\text{A}} \times c_{\text{A}}}{V_{\text{A}} + V} = \frac{15 \text{ mL} \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1} - 20 \text{ mL} \times 0,0562 \text{ mmol mL}^{-1}}{(20 + 15) \text{ mL}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,01085 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,01085 \text{ mmol mL}^{-1}} = 1,66 \times 10^{-6} \text{ mmol mL}^{-1}$$

2. Eksperimentalni dio

Za slijepu probu u tikvicu sam stavila žličicu kalcijevog karbonata, te sam dodala 50 mL destilirane vode do nastanka suspenzije, zatim se doda indikator i titrira sa srebrovim nitratom.

$$V_{\text{sp}} = 0,15 \text{ mL}$$

$$V_1 = 11,4 \text{ mL}$$

$$V_2 = 11,35 \text{ mL}$$

$$V_3 = 11,37 \text{ mL}$$

$$V_{\text{s}} = 11,37 \text{ mL} - 0,15 \text{ mL} = 11,22 \text{ mL}$$

$$c_{\text{T}} = 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_{\text{T}} = 11,322 \text{ mL}$$

$$V_{\text{A}} = 20 \text{ mL}$$

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{V_T \times c_T}{V_A} = \frac{11,22 \text{ mL} \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}}{20 \text{ mL}} = 0,05624 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Tablica 3. Usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti

| | Teorijski | Eksperimentalno |
|------------|-----------|-----------------|
| $V_{t.e.}$ | 11,21 | 11,22 |

Izračun relativne pogreške: $Re = \frac{11,22 - 11,21}{11,22} \times 100 \% = 0,089 \%$



Slika 3-3 Boja prije točke ekvivalencije



Slika 3-4 Boja nakon točke ekvivalencije

U digitalnom dijelu završnog rada nalazi se snimak provedenih titracija. (Prilog 2)

3.2. Određivanje Cl^- Volhardovom metodom

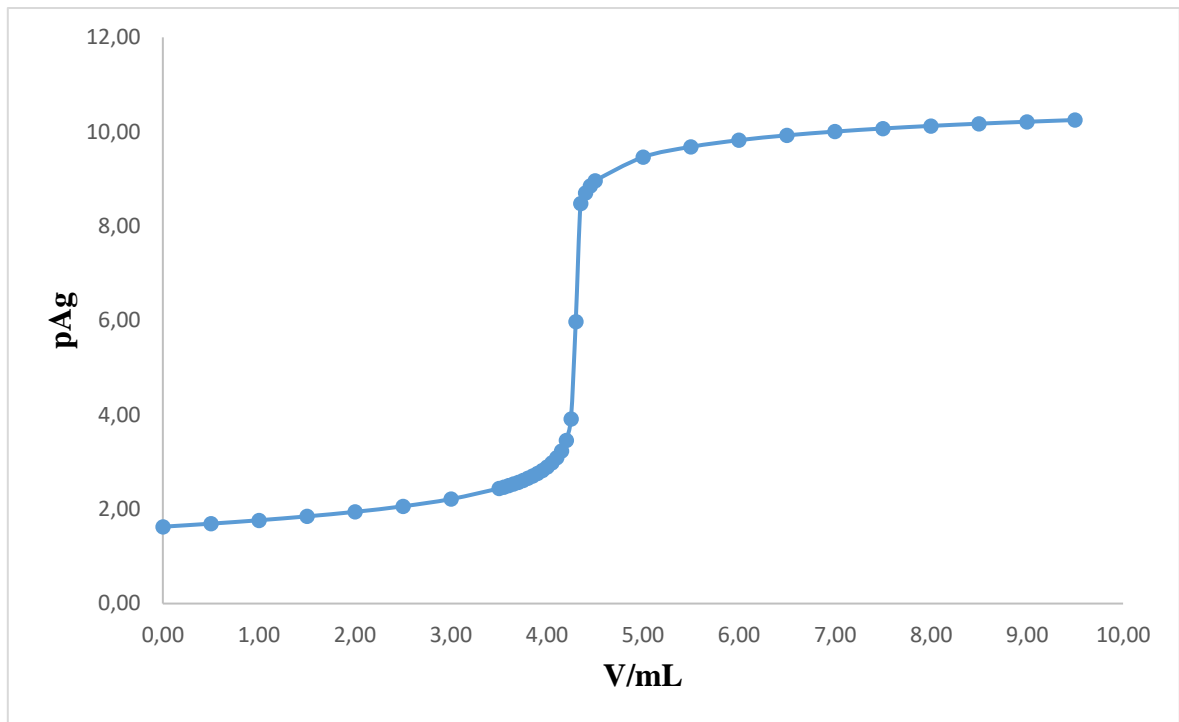
Volhardova metoda je metoda određivanja kloridnih iona argentometrijskom titracijom uz Fe^{3+} kao indikator.

1. Teorijski dio

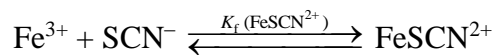
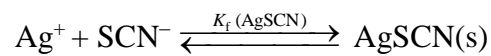
| | A | B | C | D | E | F | G |
|----|--|----------|---------------------|--------------------|------|---------------------------------|----------|
| 1 | $c_A =$ | 0,0562 | mol L ⁻¹ | | | $K_{\text{neu}}(\text{potrel})$ | 3,17E+08 |
| 2 | $V_A =$ | 20,00 | mL | | | | |
| 3 | $c_T =$ | 0,1003 | mol L ⁻¹ | | | $K_{\text{neu}}(\text{ostva})$ | 5,56E+09 |
| 4 | $K_{\text{sp}} =$ | 1,80E-10 | | | | | |
| 5 | Proračun volumena točke ekvivalencije: | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | $V_{\text{t.e.}} =$ | 11,21 | mL | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | V / mL | [Cl ⁻] | [Ag ⁺] | pCl | pAg | |
| 10 | | 0,00 | 5,62E-02 | | 1,25 | | |
| 11 | | 1,00 | 4,88E-02 | 3,69E-09 | 1,31 | 8,43 | |
| 12 | | 2,00 | 4,20E-02 | 4,29E-09 | 1,38 | 8,37 | |
| 13 | | 3,00 | 3,58E-02 | 5,03E-09 | 1,45 | 8,30 | |
| 14 | | 4,00 | 3,01E-02 | 5,98E-09 | 1,52 | 8,22 | |
| 15 | | 5,00 | 2,49E-02 | 7,23E-09 | 1,60 | 8,14 | |
| 16 | | 6,00 | 2,01E-02 | 8,96E-09 | 1,70 | 8,05 | |
| 17 | | 7,00 | 1,56E-02 | 1,15E-08 | 1,81 | 7,94 | |
| 18 | | 8,00 | 1,15E-02 | 1,57E-08 | 1,94 | 7,81 | |
| 19 | | 9,00 | 7,65E-03 | 2,35E-08 | 2,12 | 7,63 | |
| 20 | | 10,00 | 4,05E-03 | 4,44E-08 | 2,39 | 7,35 | |
| 21 | | 10,50 | 2,34E-03 | 7,69E-08 | 2,63 | 7,11 | |
| 22 | | 11,00 | 6,85E-04 | 2,63E-07 | 3,16 | 6,58 | |
| 23 | | 11,05 | 5,23E-04 | 3,44E-07 | 3,28 | 6,46 | |
| 24 | | 11,10 | 3,61E-04 | 4,99E-07 | 3,44 | 6,30 | |
| 25 | | 11,15 | 1,99E-04 | 9,03E-07 | 3,70 | 6,04 | |
| 26 | V t.e. | 11,20 | 1,34E-05 | 1,34E-05 | 4,87 | 4,87 | |
| 27 | | 11,25 | 1,48E-06 | 1,22E-04 | 5,83 | 3,91 | |
| 28 | | 11,30 | 6,38E-07 | 2,82E-04 | 6,19 | 3,55 | |
| 29 | | 11,35 | 4,08E-07 | 4,41E-04 | 6,39 | 3,36 | |
| 30 | | 11,40 | 3,00E-07 | 6,00E-04 | 6,52 | 3,22 | |
| 31 | | 11,45 | 2,37E-07 | 7,59E-04 | 6,62 | 3,12 | |
| 32 | | 11,50 | 1,96E-07 | 9,17E-04 | 6,71 | 3,04 | |
| 33 | | 11,55 | 1,68E-07 | 1,07E-03 | 6,78 | 2,97 | |
| 34 | | 11,60 | 1,46E-07 | 1,23E-03 | 6,83 | 2,91 | |

Slika 3-5 Excel tablica s proračunom teorijske krivulje titracije

Potpuna excel tablica s korakom od 0,05 mL (što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije) nalazi se u digitalnom dijelu završnog rada kao prilog 3.



Slika 3-6 Teorijska krivulja titracije suviška Ag^+ iona



$$V(\text{Ag}^+) = 16,5 \text{ mL}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,0562 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = 0,0562 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20 \text{ mL} = 1,184 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{ukupno}} = 16,5 \text{ mL} \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1} = 1,6541 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{SCN}^-} = (1,6541 - 1,1840) \text{ mmol mL}^{-1} = 0,4701 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V(\text{Ag}^+)_{\text{SCN}^-} = 20 \text{ mL}$$

$$c(\text{Ag}^+)_{\text{SCN}^-} = \frac{n}{V} = \frac{0,4701 \text{ mmol mL}^{-1}}{20 \text{ mL}} = 0,0235 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$K_f(\text{potrebna}) = \frac{10^6}{c^2} = \frac{10^6}{0,0235^2} = 1,81 \times 10^9$$

$$K_f(\text{ostvarena}) = \frac{1}{[\text{SCN}^-] \times [\text{Ag}^+]} = (K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}))^{-1} = (1,1 \times 10^{-12})^{-1} = 9,09 \times 10^{11}$$

$$V_A \times c_A = V_{\text{t.e.}} \times c_T$$

$$0,0235 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20 \text{ mL} = V_{\text{T.E.}} \times 0,1099 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_{\text{t.e.}} = 4,28 \text{ mL}$$

- Prije točke ekvivalencije: $V = 2 \text{ mL}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{V_{\text{t.e.}} - V}{V_{\text{t.e.}}} \times c_A \times \left(\frac{V_A}{V_A + V} \right) = \frac{(4,28 - 2) \text{ mL}}{4,28 \text{ mL}} \times 0,0235 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20 \text{ mL}}{(20 + 2) \text{ mL}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,0114 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{0,0114 \text{ mmol mL}^{-1}} = 9,65 \times 10^{-11} \text{ mmol mL}^{-1}$$

- U točki ekvivalencije: $V = 4,28 \text{ mL}$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = x = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})} = \sqrt{1,1 \times 10^{-12}} = 1,05 \times 10^{-6}$$

- Nakon točke ekvivalencije: $V = 9 \text{ mL}$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{V \times c_T - V_A \times c_A}{V_A + V} = \frac{9 \text{ mL} \times 0,1099 \text{ mmol mL}^{-1} - 20 \text{ mL} \times 0,0235 \text{ mmol mL}^{-1}}{(20 + 9) \text{ mL}}$$

$$[\text{SCN}^-] = 0,0179 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{0,0179 \text{ mmol mL}^{-1}} = 6,15 \times 10^{-11} \text{ mmol mL}^{-1}$$

2. Eksperimentalni dio

$$V_1 = 4,1 \text{ mL}$$

$$V_2 = 4,05 \text{ mL}$$

$$V_3 = 4,15 \text{ mL}$$

$$V_s = 4,1 \text{ mL}$$

$$V_T = 4,1 \text{ mL}$$

$$c_T = 0,10989 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_A = 16,5 \text{ mL}$$

$$c_A = 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} + n(\text{Ag}^+)_{\text{SCN}^-}$$

$$c_A \times V_A = n(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} + c_T \times V_T$$

$$16,5 \text{ mL} \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1} = n(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} + 4,1 \times 0,10989 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = (1,6541 - 0,4505) \text{ mol} = 1,2036 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = n(\text{Cl}^-)$$

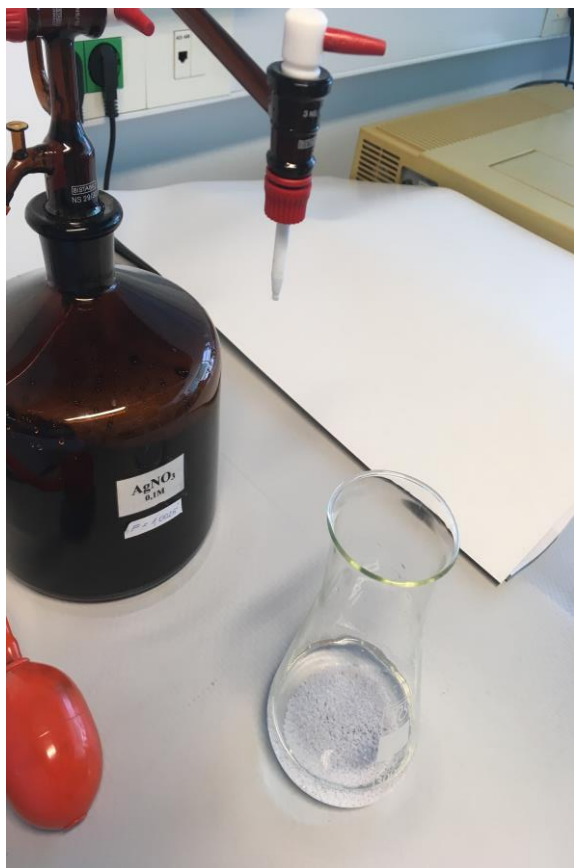
$$V_p = 20 \text{ mL}$$

$$c_p(\text{Cl}^-) = \frac{n}{V_p} = \frac{1,2036}{20 \text{ mL}} = 0,06018 \text{ mmol mL}^{-1}$$

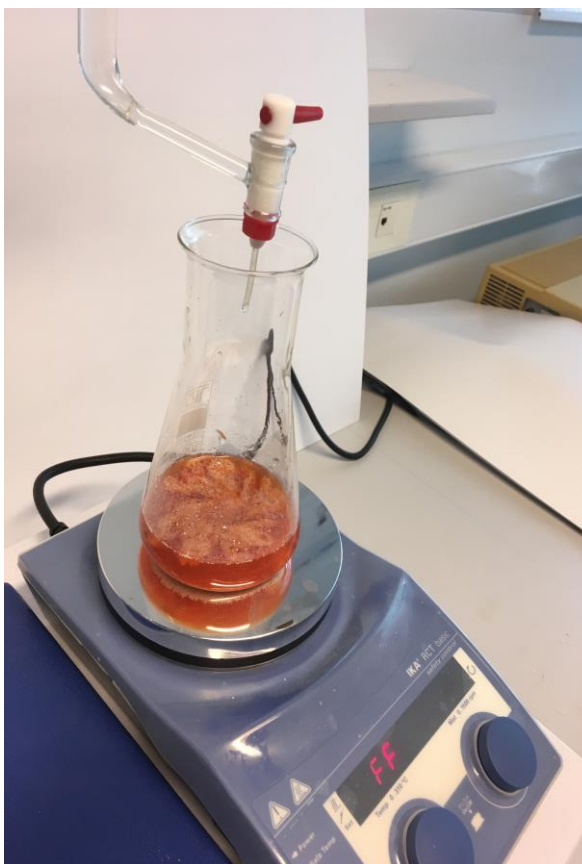
Tablica 4. Usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti

| | Teorijski | Eksperimentalno |
|------------------|-----------|-----------------|
| $V_{\text{te.}}$ | 4,28 | 4,1 |

$$\text{Izračun relativne pogreške: } Re = \frac{4,28-4,1}{4,28} \times 100 \% = 4,21 \%$$



Slika 3-7 Boja prije točke ekvivalencije



Slika 3-8 Boja nakon točke ekvivalencije

U digitalnom dijelu završnog rada nalazi se snimak provedenih titracija. (Prilog 4)

3.3. Potenciometrijsko određivanje smjese jodida i klorida

Potenciometrija je tehnika elektrokemijske analize koja se osniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste s kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitivanoj otopini. Mjeri se napon galvanskoga članka u kojem je u otopinu, osim indikatorske, uronjena i referentna elektroda (npr. kalomelna), potencijal koje ne ovisi o koncentraciji iona u otopini.^[1]

U području prije točke ekvivalencije jodidni ion se nalazi u suvišku te indikatorska elektroda ima posredan odziv prema jodidnim ionima i ponaša se kao elektroda drugog reda:

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{IE}} - E_{\text{RE}}$$

$$E_{\text{članka}} = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,0592 \times \log K_{\text{sp}}(\text{AgI}) - 0,0592 \times \log[\text{I}^-] - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,799 + 0,0592 \times \log 8,3 \times 10^{-17} - 0,0592 \times \log[\text{I}^-] - 0,197$$

$$E_{\text{članka}} = -0,350 - 0,0592 \times \log[\text{I}^-]$$

U prvoj točki ekvivalencije koncentracija iona srebra proizlazi iz otapanja stebrovog klorida koje je kontrolirano koncentracijom klorida u otopini:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,558 + 0,0592 \times \log[\text{Ag}^+]$$

U području između prve i druge točke ekvivalencije kloridni se ioni nalaze u suvišku, te indikatorska elektroda ima odziv prema kloridnim ionima i ponaša se kao elektroda drugog reda:

$$E_{\text{članka}} = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,0592 \times \log K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) - 0,0592 \times \log[\text{Cl}^-] - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,799 + 0,0592 \times \log 1,8 \times 10^{-10} - 0,0592 \times \log[\text{Cl}^-] - 0,197$$

$$E_{\text{članka}} = 0,025 - 0,0592 \times \log[\text{Cl}^-]$$

U drugoj točki ekvivalencije poznavanjem izračunatih koncentracija: Ag^+ , Cl^- , Γ^- , potencijal članka može se računati podrazumijevajući odziv indikatorske elektrode kao elektrode prvog ili drugog reda:

$$E_{\text{članka}} = 0,558 + 0,0592 \times \log[\text{Ag}^+]$$

Nakon druge točke ekvivalencije titrant se nalazi u suvišku te indikatorska elektroda ima odziv prema srebrovim ionima, odnosno ponaša se kao elektroda prvog reda:

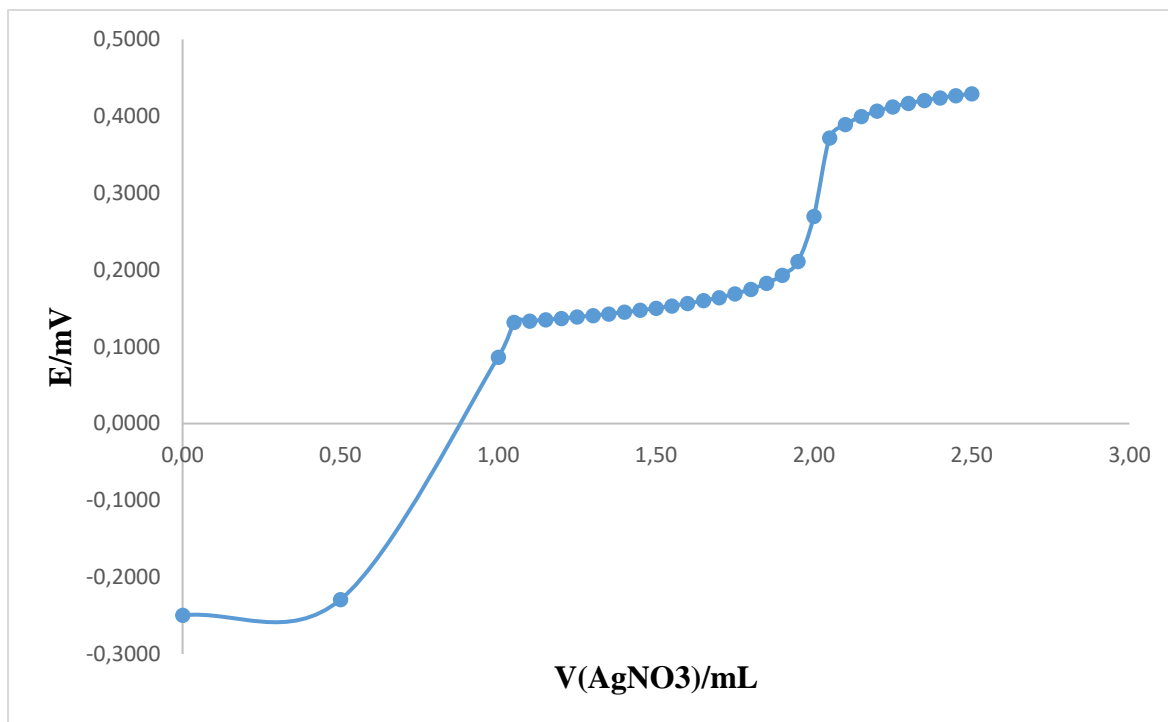
$$E_{\text{članka}} = 0,558 + 0,0592 \times \log[\text{Ag}^+]$$

1. Teorijski dio

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | |
|----|--|----------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|--|
| 1 | $c_A 1 =$ | 0,0200 | mol L ⁻¹ | $c_A 2 =$ | 0,0200 | mol L ⁻¹ | $K_{neu}(\text{potrel})$ | 2,50E+09 | | |
| 2 | $V_S =$ | 5,00 | mL | | | | $K_{neu}(\text{ostva})$ | 1,20E+16 | | |
| 3 | $c_T =$ | 0,1003 | mol L ⁻¹ | | | | | | | |
| 4 | $K_{sp}(\text{AgI}) =$ | 8,30E-17 | | $K_{sp}(\text{AgCl}) =$ | 1,80E-10 | | $K_{neu}(\text{potrel})$ | 2,50E+09 | | |
| 5 | Proračun volumena točke ekvivalencije: | | | | | | | $K_{neu}(\text{ostva})$ | 5,56E+09 | |
| 6 | $V_{t.e.1} =$ | 1,00 | mL | | | | | | | |
| 7 | $V_{t.e.2} =$ | 1,00 | mL | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | V / mL | [I ⁻] | [Ag ⁺] | [Cl ⁻] | pI | pAg | pCl | $E_{\text{članka}}$ | |
| 10 | | 0,00 | 2,00E-02 | | 2,00E-02 | 1,70 | | 1,70 | -0,2494 | |
| 11 | | 0,50 | 9,07E-03 | 9,15E-15 | 1,82E-02 | 2,04 | 14,04 | 1,74 | -0,2291 | |
| 12 | V t.e.1 | 1,00 | 9,11E-09 | 1,08E-08 | 1,67E-02 | 8,04 | 7,97 | 1,78 | 0,0864 | |
| 13 | | 1,05 | | 1,08E-08 | 1,57E-02 | | 7,97 | 1,81 | 0,1319 | |
| 14 | | 1,10 | | 1,08E-08 | 1,47E-02 | | 7,97 | 1,83 | 0,1335 | |
| 15 | | 1,15 | | 1,08E-08 | 1,38E-02 | | 7,97 | 1,86 | 0,1352 | |
| 16 | | 1,20 | | 1,08E-08 | 1,29E-02 | | 7,97 | 1,89 | 0,1369 | |
| 17 | | 1,25 | | 1,08E-08 | 1,20E-02 | | 7,97 | 1,92 | 0,1388 | |
| 18 | | 1,30 | | 1,08E-08 | 1,11E-02 | | 7,97 | 1,96 | 0,1408 | |
| 19 | | 1,35 | | 1,08E-08 | 1,02E-02 | | 7,97 | 1,99 | 0,1429 | |
| 20 | | 1,40 | | 1,08E-08 | 9,32E-03 | | 7,97 | 2,03 | 0,1452 | |
| 21 | | 1,45 | | 1,08E-08 | 8,47E-03 | | 7,97 | 2,07 | 0,1477 | |
| 22 | | 1,50 | | 1,08E-08 | 7,63E-03 | | 7,97 | 2,12 | 0,1503 | |
| 23 | | 1,55 | | 1,08E-08 | 6,81E-03 | | 7,97 | 2,17 | 0,1533 | |
| 24 | | 1,60 | | 1,08E-08 | 6,00E-03 | | 7,97 | 2,22 | 0,1565 | |
| 25 | | 1,65 | | 1,08E-08 | 5,20E-03 | | 7,97 | 2,28 | 0,1602 | |
| 26 | | 1,70 | | 1,08E-08 | 4,41E-03 | | 7,97 | 2,36 | 0,1644 | |
| 27 | | 1,75 | | 1,08E-08 | 3,64E-03 | | 7,97 | 2,44 | 0,1694 | |
| 28 | | 1,80 | | 1,08E-08 | 2,87E-03 | | 7,97 | 2,54 | 0,1754 | |
| 29 | | 1,85 | | 1,08E-08 | 2,12E-03 | | 7,97 | 2,67 | 0,1833 | |
| 30 | | 1,90 | | 1,08E-08 | 1,38E-03 | | 7,97 | 2,86 | 0,1943 | |
| 31 | | 1,95 | | 1,08E-08 | 6,49E-04 | | 7,97 | 3,19 | 0,2137 | |
| 32 | V t.e.2 | 2,00 | | 1,34E-05 | 1,34E-05 | | 4,87 | 4,87 | 0,2696 | |
| 33 | | 2,05 | | 7,82E-04 | 2,30E-07 | | 3,11 | 6,64 | 0,3741 | |
| 34 | | 2,10 | | 1,48E-03 | 1,21E-07 | | 2,83 | 6,92 | 0,3905 | |

Slika 3-9 Excel tablica s proračunom teorijske krivulje titracije

Potpuna excel tablica s korakom od 0,05 mL (što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije) nalazi se u digitalnom dijelu završnog rada kao prilog 5.



Slika 3-10 Teorijska krivulja titracije: 5 mL smjese jodidnog i kloridnog iona jednakih koncentracija ($c(X) = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$), s otopinom srebrova iona ($c(\text{Ag}^+) = 0,10025 \text{ mol L}^{-1}$)

$$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$V_{\text{A}}(\text{I}^-) \times c_{\text{A}}(\text{I}^-) = \{V_{\text{t.e.}}\}_1 \times c_{\text{T}}$$

$$5 \text{ mL} \times 0,0200 \text{ mmol mL}^{-1} = \{V_{\text{t.e.}}\}_1 \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$\{V_{\text{t.e.}}\}_1 = 1,00 \text{ mL}$$

- Prije prve točke ekvivalencije: $V = 0,5 \text{ mL}$

$$[\text{I}^-] = \frac{V_{\text{t.e.}} - V}{V_{\text{t.e.}}} \times c_{\text{A}} \times \left(\frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{A}} + V} \right) = \frac{(1-0,5) \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \times 0,020 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{5 \text{ mL}}{(5 + 0,5) \text{ mL}}$$

$$[\text{I}^-] = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$E_{\text{članka}} = -0,350 - 0,0592 \times \log[\text{I}^-] = -0,2291 \text{ mV}$$

- U prvoj točki ekvivalencije: $V = 1 \text{ mL}$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_p \times c_p(\text{Cl}^-)}{V_p + \{V_{\text{t.e.}}\}_1} = \frac{5 \text{ mL} \times 0,020 \text{ mmol mL}^{-1}}{5 \text{ mL} + 1 \text{ mL}} = 0,0167 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = x = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgI})} = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} = 9,1 \times 10^{-9} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$9,1 \times 10^{-9} \times 0,0167 = 1,5197 \times 10^{-10} = Q_0$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,020 \text{ mmol mL}^{-1}} = 9 \times 10^{-9}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,558 + 0,0592 \times \log[\text{Ag}^+] = 0,0865 \text{ mV}$$

- U području između prve i druge točke valencije: $V = 1,5 \text{ mL}$

$$V_A(\text{Cl}^-) \times c_A(\text{Cl}^-) = \{V_{\text{t.e.}}\}_2 \times c_T$$

$$5 \text{ mL} \times 0,0200 \text{ mmol mL}^{-1} = \{V_{\text{t.e.}}\}_2 \times 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$\{V_{\text{t.e.}}\}_2 = 1,00 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{\{V_{\text{t.e.}}\}_2 - (V - \{V_{\text{t.e.}}\}_1)}{\{V_{\text{t.e.}}\}_2} \times c_p(\text{Cl}^-) \times \left(\frac{V_A}{V_A + V} \right) \\ &= \frac{(1 - (1,5 - 1))}{1} \times 0,020 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{5}{5 + 1,5} = 7,69 \times 10^{-3} \text{ mmol mL}^{-1} \end{aligned}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,025 - 0,0592 \times \log[\text{Cl}^-] = 0,1501 \text{ mV}$$

- U drugoj točki ekvivalencije: $V = 2 \text{ mL}$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgI})} + \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} + \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,558 + 0,0592 \times \log[\text{Ag}^+] = 0,2695 \text{ mV}$$

- Nakon druge točke ekvivalencije: $V=2,5$ mL

$$[\text{Ag}^+] = c_T \times \frac{V - (\{V_{\text{t.e.}}\}_1 + \{V_{\text{t.e.}}\}_2)}{V_A + V} = 0,10025 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{2,5 - (1 + 1)}{2,5 + 5}$$

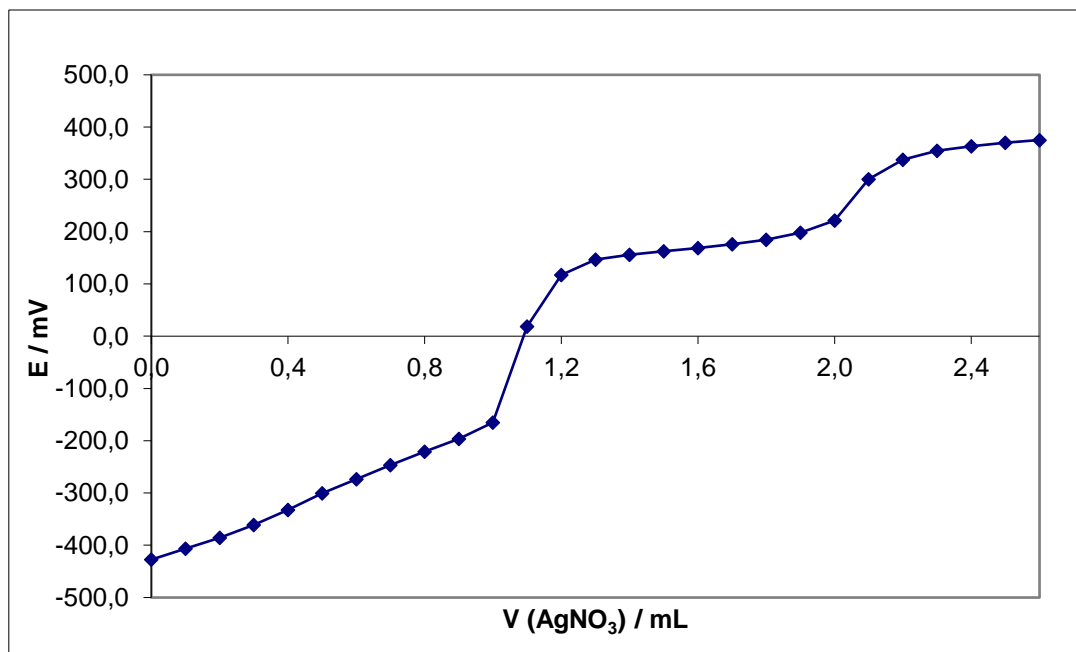
$$= 6,68 \times 10^{-3} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$E_{\text{članka}} = 0,558 + 0,0592 \times \log[\text{Ag}^+] = 0,4295 \text{ mV}$$

2. Eksperimentalni dio

| | | | | | | | |
|----|--------------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | $c_{\text{KI}} =$ | 0,02 | mol L ⁻¹ | | $V_{\text{t.e.I}} =$ | 1,0641 | mL |
| 2 | $c_{\text{NaCl}} =$ | 0,02 | mol L ⁻¹ | | $V_{\text{t.e.Cl}} =$ | 2,0572 | mL |
| 3 | $V_{\text{KI}} =$ | 5,00 | mL | | | | |
| 4 | $V_{\text{Cl}} =$ | 5,00 | mL | | $m_{\text{I}} =$ | 13,45 | mg |
| 5 | $c_{\text{AgNO}_3} =$ | 0,1003 | mol L ⁻¹ | | $m_{\text{Cl}} =$ | 3,55 | mg |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | Metoda prve derivacije | | | Metoda druge derivacije |
| 8 | $V(\text{AgNO}_3) / \text{mL}$ | E / mV | $V(\text{središnji}) / \text{mL}$ | $\Delta E / \Delta V$ | $V(\text{središnji}) / \text{mL}$ | $\Delta^2 E / \Delta V^2$ | |
| 9 | 0,0 | -427,5 | | | | | |
| 10 | 0,1 | -406,6 | 0,05 | 209,00 | | | |
| 11 | 0,2 | -385,8 | 0,15 | 208,00 | 0,10 | -10,00 | |
| 12 | 0,3 | -361,0 | 0,25 | 248,00 | 0,20 | 400,00 | |
| 13 | 0,4 | -332,1 | 0,35 | 289,00 | 0,30 | 410,00 | |
| 14 | 0,5 | -300,8 | 0,45 | 313,00 | 0,40 | 240,00 | |
| 15 | 0,6 | -273,7 | 0,55 | 271,00 | 0,50 | -420,00 | |
| 16 | 0,7 | -246,5 | 0,65 | 272,00 | 0,60 | 10,00 | |
| 17 | 0,8 | -221,2 | 0,75 | 253,00 | 0,70 | -190,00 | |
| 18 | 0,9 | -196,3 | 0,85 | 249,00 | 0,80 | -40,00 | |
| 19 | 1,0 | -165,0 | 0,95 | 313,00 | 0,90 | 640,00 | |
| 20 | 1,1 | 18,6 | 1,05 | 1836,00 | 1,00 | 15230,00 | |
| 21 | 1,2 | 117,0 | 1,15 | 984,00 | 1,10 | -8520,00 | |
| 22 | 1,3 | 146,3 | 1,25 | 293,00 | 1,20 | -6910,00 | |
| 23 | 1,4 | 155,8 | 1,35 | 95,00 | 1,30 | -1980,00 | |
| 24 | 1,5 | 162,5 | 1,45 | 67,00 | 1,40 | -280,00 | |
| 25 | 1,6 | 168,6 | 1,55 | 61,00 | 1,50 | -60,00 | |
| 26 | 1,7 | 175,7 | 1,65 | 71,00 | 1,60 | 100,00 | |
| 27 | 1,8 | 184,7 | 1,75 | 90,00 | 1,70 | 190,00 | |
| 28 | 1,9 | 198,1 | 1,85 | 134,00 | 1,80 | 440,00 | |
| 29 | 2,0 | 221,5 | 1,95 | 234,00 | 1,90 | 1000,00 | |
| 30 | 2,1 | 300,1 | 2,05 | 786,00 | 2,00 | 5520,00 | |
| 31 | 2,2 | 337,4 | 2,15 | 373,00 | 2,10 | -4130,00 | |
| 32 | 2,3 | 354,8 | 2,25 | 174,00 | 2,20 | -1990,00 | |
| 33 | 2,4 | 363,3 | 2,35 | 85,00 | 2,30 | -890,00 | |
| 34 | 2,5 | 370,0 | 2,45 | 67,00 | 2,40 | -180,00 | |

Slika 3-11 Eksperimentalne vrijednosti za titraciju smjese jodida i klorida

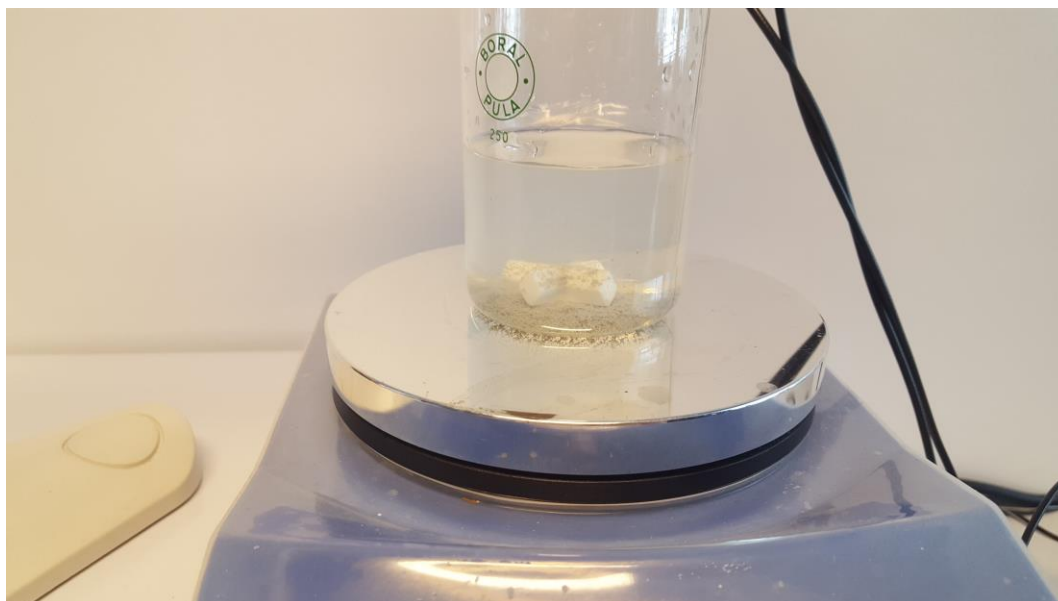


Slika 3-12 Eksperimentalna krivulja titracije: 5 mL smjese jodidnog i kloridnog iona jednakih koncentracija ($c(X) = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$), s otopinom srebrovog iona ($c(\text{Ag}^+) = 0,10025 \text{ mol L}^{-1}$)

Tablica 5. Usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti

| | Teorijski | Eksperimentalno |
|-----------------------|-----------|-----------------|
| $(V_{\text{t.e.}})_1$ | 1 | 1,0641 |
| $(V_{\text{t.e.}})_2$ | 2 | 2,0572 |

Izračun relativne pogreške:
$$\text{Re} = \frac{2,0572 - 2}{2,0572} \times 100 \% = 2,86\%$$



Slika 3-13 Prikaz nastajanja klorida u smjesi potenciometrijskom metodom

U digitalnom dijelu završnog rada nalazi se snimak provedenih titracija. (Prilog 6)

4. ZAKLJUČAK

1. Usporedbe završnih točaka titracije pomoću vizualnih indikatora (Mohrova i Volhardova metoda) bile su u potpunosti moguće te su obavljene bez poteškoća. Određivanje klorida Mohrovom metodom obavljeno je teorijski i eksperimentalno te je iz usporedbe proizašla relativna pogreška titracije u iznosu od 0,089 %. Što se tiče određivanja klorida uz pomoć Volhardove metode također je obavljeno teorijski i eksperimentalno uz relativnu pogrešku od 4,21 %.
2. Određivanje završne točke titracije smjese potenciometrijski obrađeno je teorijski i eksperimentano uz relativnu pogrešku od 2,86 %.

5. LITERATURA

- [1] N.J. Radić, L.K. Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga, d.d., Zagreb, 2016.
- [2] D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th. ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
- [3] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw Hill, Boston, 2000.
- [4] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed., Thomson_Brooks/Cole, Ontario, 2004.
- [5] D. A. Skoog., J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., Saunders College Publishing, New York, 1992.
- [6] L. F. Hamilton, S. G. Simpson, D.W. Ellis, *Calculations of analytical chemistry*, 7th ed., McGraw-Hill Inc., Tokyo, 1969.
- [7] G. D. Christian, *Analytical Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., Washington, 2004.
- [8] R. Kellener, J. M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H. M. Widmer, *Analytical Chemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [9] T. P. Hadjiioannou, G. D. Christian, C. E. Efstathiou, D. P. Nikolelis, *Problem Solving in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1988.

6. PRILOZI

- **Prilog 1** – Excel proračun, teorijska krivulja titracije određivanja kloridnih iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 2** - Snimka provođenja eksperimenta: Određivanje kloridnih iona Mohrovom metodom u otopini
- **Prilog 3** – Excel proračun, teorijska krivulja titracije određivanja kloridnih iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 4** – Snimka provođenja eksperimenta: Određivanje kloridnih iona Volhardovom metodom u otopini
- **Prilog 5** – Excel proračun, teorijska krivulja titracije određivanja smjese kloridnih i jodidnih iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 6** – Snimka provođenja eksperimenta: Potenciometrijsko određivanje smjese jodidnih i kloridnih iona u otopini