

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S.

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI

**Potencjometryczne miareczkowanie haloidków potasu
azotanem srebra wobec elektrody szklanej**

**Потенциометрическое титрование галоидов
калия нитратом серебра в присутствии
стеклянного электрода**

**Potentiometrische Titration von Kalihaloiden
mit Silbernitrat unter Anwendung der Glaselektrode**

W potencjometrycznych badaniach moich i moich współpracowników nad strącaniem fosforanów metali ciężkich¹⁾, stosując elektrodę szklaną jako pomiarową, wykazałem, że tym reakcjom towarzyszą pewne efekty adsorpcyjne. Wyniki tych prac skłoniły mnie do potencjometrycznego przebadania reakcji strącania haloidków srebra.

We wszelkich dotychczasowych badaniach nad strącaniem haloidków srebra, względnie potencjometrycznych metodach argentometrycznego oznaczania ich, jak zdołałem się przekonać w literaturze chemicznej, elektroda szklana, jako nietypowa dla tego rodzaju miareczkowań, nie została zastosowana. Ze względu, że ani KCl ani KBr czy też KJ lub AgNO_3 nie wykazują na skutek hydrolizy reakcji kwaśnej względnie alkalicznej, należałoby się spodziewać, że potencjometryczne miareczkowania przy użyciu elektrody szklanej roztworów trzech pierwszych substancji roztworem czwartej i odwrotnie, dadzą na potencjogramie szereg punktów, przez których połączenie uzyska się prostą. Praca niniejsza wykaże jednak, że użycie elektrody szklanej do tego typu miareczkowań przyniosło dość ciekawe rezultaty.

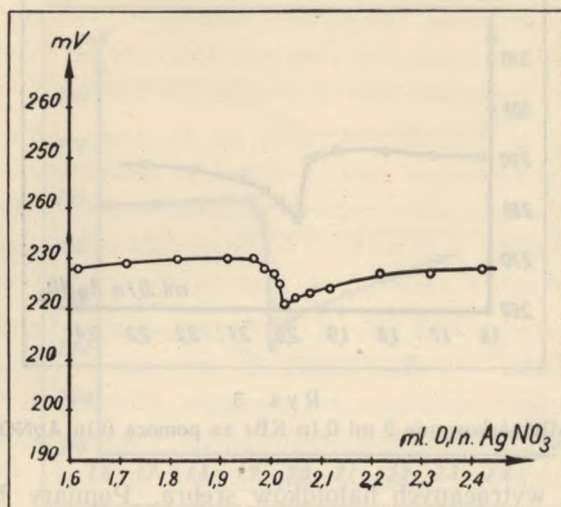
Do pomiarów użyto potencjometru lampowego produkcji duńskiej Radiometer 22. Jako elektrod użyto elektrody szklanej, zrobionej w naszym laboratorium ze szkła o składzie: SiO_2 —72%, CaO —6%, Na_2O —22%. Elektroda była napełniona 0,1 n HCl z odprowadzeniem AgCl/Ag . Drugą elektrodą była elektroda porównawcza $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ —0,1n K_2SO_4 . Odczynniki użyte były około 0,1n KCl, KBr, KJ, AgNO_3 , sporządzone z preparatów p.a. Firmy Merck, względnie Schering ($f_{\text{KCl}} = 1,04086$, $f_{\text{KBr}} = 1,0089$, $f_{\text{KJ}} = 1,0997$, $f_{\text{AgNO}_3} = 1,04897$).

Do pomiarów brano po 2 ml odpowiedniego roztworu, rozcieńczano 20 ml wody destylowanej i miareczkowano wśród ciągłego mieszania odczynnikiem strącającym. Ilość obrotów mieszałki około 300/min. Temperatura pomiaru 18° do 20° . Wylot użytej mikrobiurety był stale zanurzony w cieczy miareczkowanej, a niedomknięcie kranu powodowało bardzo wolne ciągle wkraplanie odczynnika. Pomiar trwał około 20 minut. Wkraplanie odczynnika z biurety, której wylot nie był zanurzony w miareczkowanym roztworze, dawało niepowtarzalne wyniki. W czasie pracy zwracano baczną uwagę na uziemienie przyrządu pomiarowego oraz na jego ścisłość.

Miareczkowania potencjometryczne roztworów chlorku, bromku i jodku potasu azotanem srebra wobec elektrody szklanej jako pomiarowej dały potencjogramy nie w postaci przewidywanych prostych, ale krzywych o charakterystycznych ostrych minimach, występujących w bliskim sąsiedztwie punktu stechiometrycznego. Obniżenie wartości różnicy potencjału elektrod w minimach w wypadku miareczkowania KCl wynosiło około 10 mV, KBr około 15 mV, natomiast KJ około 30 mV. Potencjogramy tych reakcji podają rys. 1, 3, 5. Ilości użytych odczynników przeliczone są na równoważne tak, że na tych wykresach, jak i następnych, punkt stechiometryczny wypada przy 2 ml użytego odczynnika strącającego.

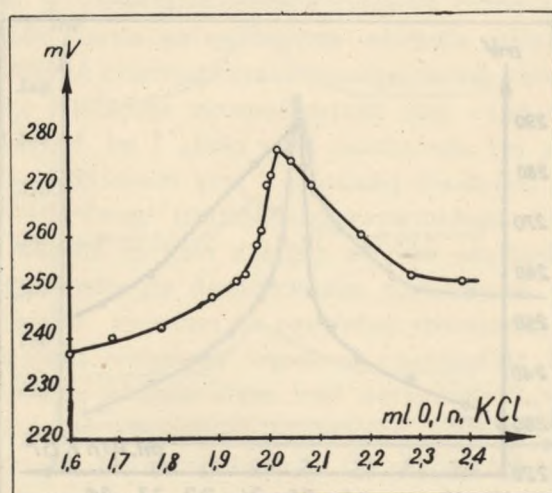
Miareczkowania odwrotne tzn. roztworu azotanu srebra roztworami KCl, KBr, KJ dały potencjogramy również nie w postaci linii prostych, ale w postaci krzywych z ostrymi maksimami. Wartości tych maksimów wynosiły w wypadku użycia jako odczynnika strącającego KCl 40 mV, KBr około 55 mV, KJ około 65 mV. Rys. 2, 4, 6 podają nam potencjogramy tych miareczkowań.

Uderzającym jest, że wartości minimum, względnie maksimum w tych miareczkowaniach rosną odwrotnie niż wartości iloczynów roz-



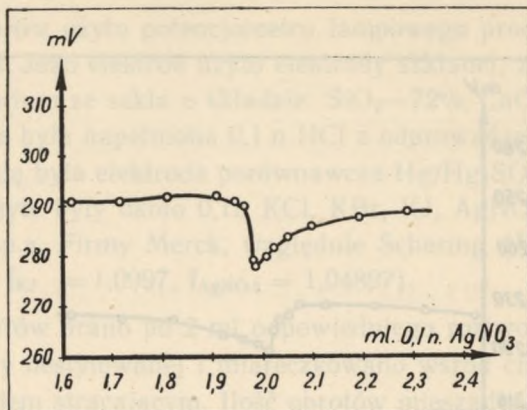
Rys. 1.

Miareczkowanie 2 ml 0,1n KCl za pomocą 0,1n AgNO₃.



Rys. 2.

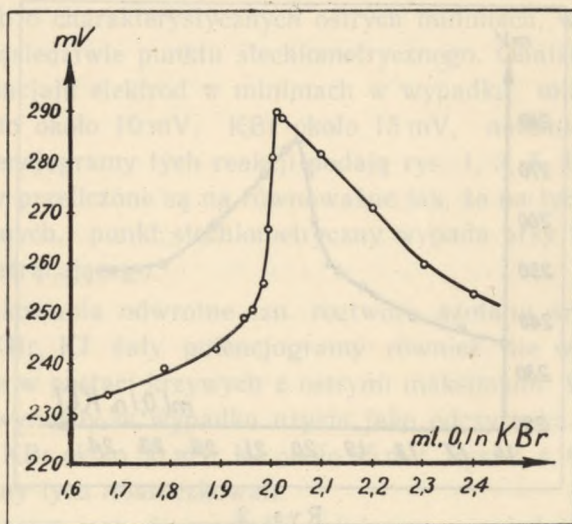
Miareczkowanie 2 ml 0,1n AgNO₃ za pomocą 0,1n KCl.



Rys. 3.

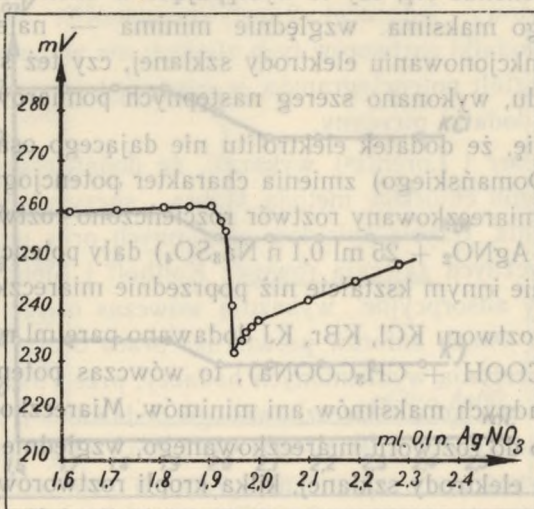
Miareczkowanie 2 ml 0,1n KBr za pomocą 0,1n AgNO₃.

puszczalności wytrączanych haloidków srebra. Pomiary były na ogół powtarzalne. Jeżeli w czasie pomiaru, elektrody po wyjęciu ich z miareczkowanego roztworu umyto, wysuszono i zanurzono ponownie do miareczkowanego roztworu, wykazywały one różnicę potencjałów wyższą o około 30 do 40 mV. Po zamieszaniu jednak silnym miareczkowanego roztworu wartości różnicy potencjałów elektrod, spadały do wartości pierwotnej.

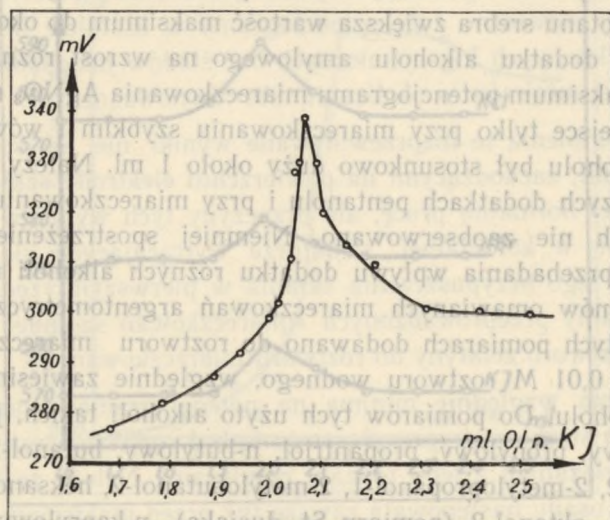


Rys. 4.

Miareczkowanie 2 ml 0,1n AgNO₃ za pomocą 0,1n KBr.



Rys. 5.

Miareczkowanie 2 ml 0,1N KJ za pomocą 0,1N AgNO₃.

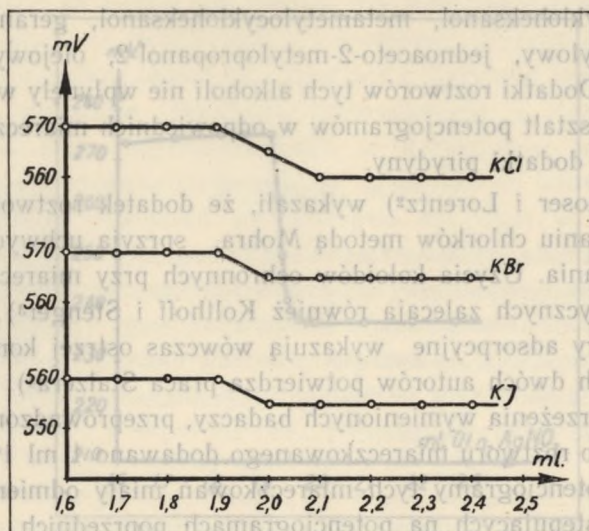
Rys. 6.

Miareczkowanie 2 ml 0,1N AgNO₃ za pomocą 0,1 N KJ.

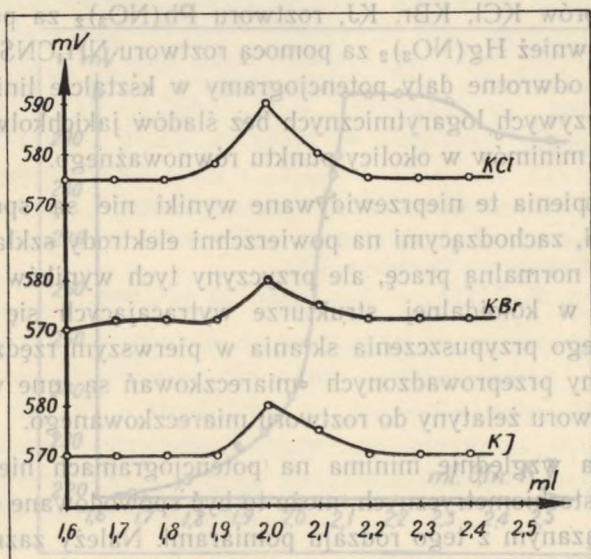
Chcąc przekonać się, czy te występujące w okolicach punktu stochiometrycznego maksima. względnie minima — należy przypisać wadliwemu funkcjonowaniu elektrody szklanej, czy też strukturze wytrąconego osadu, wykonano szereg następnych pomiarów.

Okazało się, że dodatek elektrolitu nie dającego osadu z AgNO_3 , (pomiar H. Domańskiego) zmienia charakter potencjogramu. Pomiar, w których miareczkowany roztwór rozcieńczono roztworem Na_2SO_4 (np. 2 ml 0,1 n AgNO_3 + 25 ml 0,1 n Na_2SO_4) dały potencjogramy (rys. 7 i 8) o zupełnie innym kształcie niż poprzednie miareczkowania.

Jeżeli do roztworu KCl, KBr, KJ dodawano parę ml mieszaniny buforowej ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), to wówczas potencjogramy nie wykazywały żadnych maksimów ani minimów. Miareczkowania, w których dodawano do roztworu miareczkowanego, względnie do cieczy zawartej w rurce elektrody szklanej, kilka kropli roztworów fluoresceiny, eozyny, czerwieni Kongo (pomiar K. Zielińskiej), dały potencjogramy o takich samych kształtach, jak miareczkowania dokonane bez dodatków tych wskaźników adsorpcyjnych. Przy jednym z wstępnych pomiarów okazało się, że dodatek alkoholu amyłowego do roztworu miareczkowanego KJ powoduje zmniejszenie minimum na potencjogramie, natomiast przy miareczkowaniu odwrotnym dodatek tego alkoholu do roztworu azotanu srebra zwiększa wartość maksimum do około 80 mV. Ten wpływ dodatku alkoholu amyłowego na wzrost różnicy potencjałów w maksimum potencjogramu miareczkowania AgNO_3 roztworem KJ miał miejsce tylko przy miareczkowaniu szybkim i wówczas gdy dodatek alkoholu był stosunkowo duży około 1 ml. Należy dodać, że przy mniejszych dodatkach pentanolu i przy miareczkowaniu wolnym, zjawisk tych nie zaobserwowano. Niemniej spostrzeżenie to dało asumpt do przebadania wpływu dodatku różnych alkoholi na kształt potencjogramów omawianych miareczkowań argentometrycznych. We wszystkich tych pomiarach dodawano do roztworu miareczkowanego około 1 ml 0,01 M roztworu wodnego, względnie zawiesiny wodnej danego alkoholu. Do pomiarów tych użyto alkoholi takich, jak: metylowy, etylowy, propylowy, propantriol, n-butyłowy, butanol-2, 2-metylopropanol-2, 2-metylopropanol-1, 2-metylobutanol-2, heksanol-1, 2-etyloheksanol-1, oktanol-2 (pomiar St. Jusiaka), n-kapryłowy, kapryłowy II rz., izopropylowy, allyłowy, benzylowy, pentaerytryt, dodecylowy, cetylowy (pomiar J. Pastusiaka). Mannit, sorbit, cykloheksanol,



Rys. 7.
Miareczkowanie 2 ml 0,1n KCl, KBr, KJ + 25 ml 0,1n Na_2SO_4
za pomocą 0,1n AgNO_3 .



Rys. 8.
Miareczkowanie 2 ml 0,1n AgNO_3 + 25 ml 0,1n Na_2SO_4
0,1n roztworami KCl, KBr, KJ.

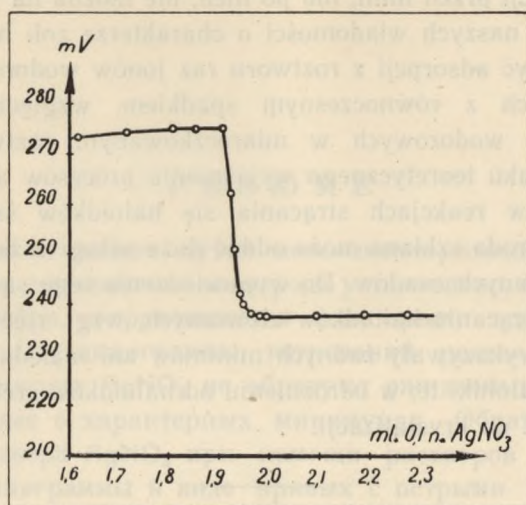
ortometylocykloheksanol, metametylocykloheksanol, geraniol, dekan-diol, izoamylowy, jednoaceto-2-metylopropanol-2, olejowy (pomiar-y T. Lizera). Dodatki roztworów tych alkoholi nie wpłynęły w sposób wi-doczny na kształt potencjogramów w odpowiednich miareczkowaniach, jak również dodatki pirydyny.

Lottermoser i Lorentz²⁾ wykazali, że dodatek roztworu żelatyny przy oznaczaniu chlorków metodą Mohra, sprzyja uchwyceniu końca miareczkowania. Użycia koloidów ochronnych przy miareczkowaniach argentometrycznych zalecają również Kolthoff i Stenger³⁾, twierdząc, że indykatory adsorpcyjne wykazują wówczas ostrzej koniec reakcji. Badania tych dwóch autorów potwierdza praca Stalzera⁴⁾. Biorąc pod uwagę spostrzeżenia wymienionych badaczy, przeprowadzono pomiary, w których do roztworu miareczkowanego dodawano 1 ml 1% roztworu żelatyny. Potencjogramy tych miareczkowań miały odmienny kształt, zamiast występujących na potencjogramach poprzednich miareczko-wań maksimów względnie minimów — potencjogramy miareczkowań przeprowadzonych z dodatkiem żelatyny, posiadają ostre „schodki“ (rys. 9 i 10).

Miareczkowanie potencjometryczne roztworów $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ za po-mocą roztworów KCl, KBr, KJ, roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą KCl i KBr, jak również $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą roztworu NH_4CNS , jak i mia-reczkowania odwrotne dały potencjogramy w kształcie linii prostych, względnie krzywych logarytmicznych bez śladów jakichkolwiek maxi-mów czy też minimów w okolicy punktu równoważnego.

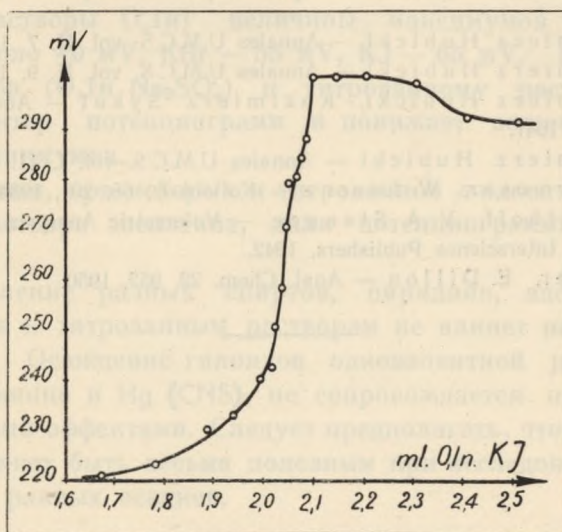
Bez wątpienia te nieprzewidywane wyniki nie są spowodowane zaburzeniami, zachodzącymi na powierzchni elektrody szklanej, zakłó-cającymi jej normalną pracę, ale przyczyny tych wyników należy do-patrywać się w koloidalnej strukturze wytracających się haloidków srebra. Do tego przypuszczenia skłania w pierwszym rzędzie fakt, że potencjogramy przeprowadzonych miareczkowań są inne w wypadku dodania roztworu żelatyny do roztworu miareczkowanego.

Maksima względnie minima na potencjogramach nie wypadają w punktach stechiometrycznych, może to być spowodowane okluzją lub błędem, związanym z tego rodzaju pomiarami. Należy zaznaczyć, że koagulacja osadu następowała zawsze tuż przed makismum, względnie minimum, widocznym na potencjogramie. Bez względu na to jednak, czy maksima, względnie minima wypadają w punktach stechiome-



Rys. 9.

Miareczkowanie 2 ml 0,1n KJ + 1 ml 1% roztworu żelatyny
za pomocą 0,1 AgNO₃.



Rys. 10.

Miareczkowanie 2 ml 0,1n AgNO₃ + 1 ml 1% roztworu żelatyny
za pomocą 0,1n KJ.

trycznych reakcji przed nimi, lub po nich, nie można na podstawie dotychczasowych naszych wiadomości o charakterze zoli haloidków srebra wytłumaczyć adsorpcji z roztworu raz jonów wodorowych, a raz wodorotlenowych z równoczesnym spadkiem, względnie wzrostem stężenia jonów wodorowych w miareczkowanym roztworze. Mimo chwilowego braku teoretycznego wyjaśnienia procesów adsorpcyjnych, zachodzących w reakcjach strącania się haloidków srebra, należy sądzić, że elektroda szklana może oddać duże usługi w badaniu „koloidalności” strącanych osadów. Do wypowiedzenia tego sądu upoważnia fakt, że przy strącaniu haloidków ołowianych, wzgl. rtęciowych potencjogramy nie wykazywały żadnych minimów ani maksimów, a wiadomym jest, że haloidki te, w odróżnieniu od haloidków srebra, wykazują dużą skłonność do krystalizacji.

PISMIENNICTWO

1. Włodzimierz Hubicki, Jan Mazurek — *Annales U.M.C.S.* vol II, 5. 1947.
Włodzimierz Hubicki — *Annales U.M.C.S.* vol. II. 7. 1947.
Włodzimierz Hubicki — *Annales U.M.C.S.* vol. II. 9. 1947.
Włodzimierz Hubicki, Kazimierz Sykut — *Annales U.M.C.S.* vol. II, 10, 1947.
Włodzimierz Hubicki — *Annales U.M.C.S.* vol. I. 11. 1947.
2. A. Lottermoser, W. Lorenz — *Kolloid Z.*, 68, 201, 1934.
3. K. M. Kolthoff, V. A. Stenger, — *Volumetric Analysis* Vol. I, p. 193, New York, Interscience Publishers, 1942.
4. R. Stalzer, E. Dillon — *Anal. Chem.* 22, 952, 1950.

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе путем потенциометрических измерений в присутствии стеклянного электрода установлено, что осаждение галоидов серебра сопровождается некоторыми адсорбционными эффектами. Потенциограммы титрований растворов галоидов калия при помощи AgNO_3 не образуют ожидаемых прямых линий, но кривые с характерными минимумами. Обратные титрования т. е. раствора AgNO_3 при помощи растворов KCl , KJ , KBr , дают потенциограммы в виде кривых с острыми максимумами. Эти максимумы и минимумы расположены в соседстве точек стехиометрических реакций, предшествует их коагуляция осаждающихся галоидов серебра. Величины этих минимумов составляют при титровании 0,1н нитратом серебра 0,1н хлористого калия около 10 мВ, 0,1н KBr — около 15 мВ, 0,1н KJ около 30 мВ. При титровании растворов галоидов калия нитратом серебра (растворы 0,1н) величины максимумов составляют: для KCl около 40 мВ, KBr — 55 мВ, KJ — 65 мВ. Прибавление электролитов ($0,1\text{н Na}_2\text{SO}_4$) к титрованному раствору изменяет характер потенциограмм и понижает величины максимумов и минимумов.

Измерения, при которых к титрованной жидкости добавлено 1 мл 1% раствора желатина, дали потенциограммы иного характера.

Прибавление разных спиртов, пиридина, адсорбционных индикаторов к титрованным растворам не влияет на вид потенциограммы. Осаждение галоидов одновалентной ртути, двухвалентного свинца и $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ не сопровождается никакими адсорбционными эффектами. Следует предполагать, что стеклянный электрод может быть весьма полезным при исследовании коллоидальности разных осадков.

ZUSAMMENFASSUNG

Im dieser Arbeit wurde mit Hilfe potentiometrischer Messungen wobei eine Glaselektrode zur Messung diente, gezeigt, dass die Fällung von Silberhaloiden von gewissen Adsorptionseffekten begleitet wird. Die Potentiogramme der Titrationen von Kalihaloidlösungen mit Hilfe von AgNO_3 bilden nicht die erwarteten geraden Linien, sondern Kurven, wobei charakteristische Minima auftreten. Die umgekehrte Titrationen d.h. einer Lösung von AgNO_3 mit KCl , KBr , KJ —die scharfe Maxima aufweisen. Diese Maxima und Minima liegen in der Nähe der stöchiometrischen Punkte der Reaktion; die Koagulation der sich fällenden Silberhaloide geht ihnen voran. Die Werte der Minima betragen bei den Titrationen mit 0,1 n Silbernitrat von 0,1 n KCl etwa 10 mV, von 0,1 n KBr 15 mV, 0,1 n KJ etwa 30 mV. Bei den Titrationen von Kalihaloidlösungen mit 0,1 n Silbernitratlösungen sind die Werte der Maxima: für KCl etwa 40 mV, KBr etwa 55 mV, KJ 65 mV. Zusatz von Elektrolyten (0,1 n Na_2SO_4) zur analysierten Lösungen ändert den Charakter der Potentiogramme und erniedrigt die Maxima und Minima. Messungen bei denen zur titrierten Lösung 1 ml 1% Gelatinelösung zugesetzt wurde gaben veränderte Potentiogramme. Zusatz verschiedener Alkohole, von Pyridin, Adsorptionsindikatoren beeinflusst den Verlauf der Potentiogramme nicht.

Mit der Fällung von Quecksilber-I oder Blei(II)-haloiden sowie $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ sind keine Adsorptionerscheinungen verbunden.

Man muss annehmen, dass eine Glaselektrode bei der Untersuchung des kolloidalen Zustandes sich fällender Niederschläge von Nutzen sein kann.