

實驗二 莫耳法測定氯含量

一、目的

學習莫耳(Mohr method)沉澱滴定法，利用氯化銀沉澱的產生，測定未知物樣品中氯離子的含量，並熟悉重量滴定法(weight titration method)。



圖 2-1 重量滴定分析

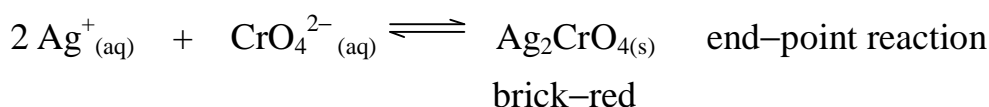
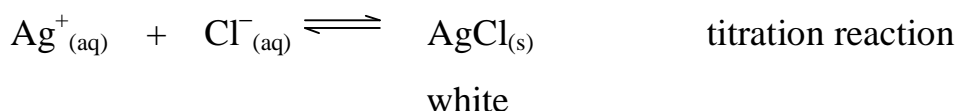


圖 2-2 以碳酸氫鈉控制酸鹼度

二、原理

沉澱滴定法(Precipitation titrimetry)是利用滴定劑與待分析物形成難溶的離子性沉澱物(ionic compounds of limited solubility precipitate)。再利用滴定劑的滴定量推算出分析物中待分析離子的含量。

氯離子含量分析的沉澱滴定法有三種：一、莫耳法(Mohr method)，二、Fajans method，三、Volhard method。本實驗利用莫耳法決定待分析物中氯離子的含量。沉澱試劑硝酸銀溶液(silver nitrate)與待測樣品中的氯離子形成氯化銀(silver chloride)白色沈澱，以鉻酸根離子(CrO_4^{2-})當指示劑，當磚紅色(brick-red)鉻酸銀(silver chromate)產生時，表示到達滴定終點。



$$K_{\text{sp AgCl}} = 1.82 \times 10^{-10} ; K_{\text{sp Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.2 \times 10^{-12}$$

$$K_{\text{sp AgCl}} = 1.82 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 \rightarrow [\text{Ag}^+] = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

氯化銀白色沉澱產生時，此難溶鹽在溶液中的 Ag^+ 平衡濃度為 $1.35 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。此 $[\text{Ag}^+]$ 要與 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 達 K_{sp} 產生 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$ 必須 $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.2 \times 10^{-12}$

$$\text{則} [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(1.35 \times 10^{-5})^2} = 6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

氯離子沉澱完全時，鉻酸根離子濃度需達 $6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，才會產生鉻酸銀沉澱。但如此高的黃色鉻酸根離子濃度，會遮蔽溶液中磚紅色鉻酸銀的產生，所以實驗時通常降低鉻酸根的濃度，在此較低鉻酸根濃度的溶液，欲產生 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ ，需提高 Ag^+ 滴定劑的用量；再者 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ 一產生表示溶液中的 $[\text{Cl}^-]$ 已被沉澱完，達滴定終點，但非常少許的 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ 在存有白色 $\text{AgCl}_{(s)}$ 的黃色溶液中，不易被察覺到。因此，必須加入更多的 $[\text{Ag}^+]$ 產生更足夠量的鉻酸銀，才得以被清楚看見。上述二種因素，使滴定劑硝酸銀過量使用，實驗產生正偏差(positive deviation)。

所以此誤差的校正方法是利用不含氯的碳酸鈣(不含待測樣品)懸浮液做空白滴定(blank titration)。碳酸鈣是用以造成與氯化銀相同的白色沉澱物的背景。在空白滴定中，不含待分析物氯離子，其餘所加試劑，實驗步驟皆相同。一滴定，即產生磚紅色的 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ ，可多加幾滴滴定劑，使其產生明顯磚紅色溶液的顏色。保留此瓶，以作為對照滴定待分析物時顏色的比對，希望顏色儘量達一致性。再將待分析物所使用硝酸銀的量減去空白滴定中所使用的硝酸銀試劑的量，才是使分析物中氯離子沉澱的真正使用量。

莫耳滴定法中，酸鹼度(pH)需保持在 7 到 10 之間。pH < 7，則鉻酸根離子形成重鉻酸根；pH > 10，銀離子形成氫氧化銀沉澱再進一步形成氧化銀沉澱。

體積滴定法(volume titrimetry)是記錄滴定劑所使用的體積，滴定劑濃度以體積莫耳濃度(molarity)表示，單位為 mol-solute / L-solution。

重量滴定法(weight titrimetry)是秤量滴定劑所使用的克數，滴定劑以 weight molarity 表示，單位為 mmol - solute / g - solution。

本實驗採取重量滴定法(weight titrimetry)，配製好的 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 需以一級標準物 $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ 加以標定。 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 總重量(W_1)減去滴定 $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ 剩下的重量(W_2)，再減去空白實驗所用掉的重量(W_B)，即為真正硝酸銀滴定劑與氯化鈉溶液作用的重量。此重量中所含硝酸銀的毫莫耳數相當於氯化銀的毫莫耳數。所以，將氯化鈉的毫莫耳數除以硝酸銀滴定真正作用掉的重量，即為硝酸銀滴定劑的 weight molarity。此法可免除體積滴定时，玻璃器皿因溫度差異所需進行的校準及清洗等步驟，秤量重量也比體積測定更為準確。

$$\text{AgNO}_{3(\text{aq})} \text{ Weight Molarity : } M.W._{\text{AgNO}_3} = \frac{W_{\text{NaCl}} \times 60.68\%}{35.5} \times 10^3 \div (W_1 - W_2 - W_B)$$

因為待分析物中所含氯離子的毫莫耳數恰等於莫耳法中所使用的硝酸銀的毫莫耳數，所以經由下列式子：

$$M.W._{\text{AgNO}_3} \left(\frac{\text{mmol-AgNO}_3}{\text{g-AgNO}_{3(\text{aq})}} \right) \times (\text{莫耳法中AgNO}_{3(\text{aq})}\text{的使用克數})$$

$$= \frac{W_{\text{unknown}} \times \text{Cl}\%}{35.5} \times 10^3$$

即可得未知物的氯含量(Cl%)。

三、藥品

A、自行配製取用

1. 0.1 mmol AgNO₃/g-solution 硝酸銀(Silver nitrate, AgNO₃)，50 mL：粗秤 0.9 克 AgNO₃ 溶於 50 mL 的去離子水，保存於棕色體積量瓶中。
2. 氯化鈉(Sodium chloride, NaCl)：精秤 0.1 g。(助教事先於 110°C 烘箱中烘乾 1 小時)
3. 含氯的待測樣品：精秤 0.1 g。(助教事先於 110°C 烘箱中烘乾 1 小時)
4. 碳酸氫鈉(Sodium hydrogen carbonate, NaHCO₃)：粉末少許。
5. 碳酸鈣(Calcium carbonate, CaCO₃)：粗秤 0.25 g。

B、助教配製

1. 5 % 鉀酸鉀溶液(Potassium chromate, K₂CrO_{4(aq)})：粗秤 0.25 克 K₂CrO₄ 溶於 5 mL 去離子水中。

四、器材

1. 燒杯
2. 錐形瓶：250 mL × 3
3. 天平
4. 滴管
5. 量筒
6. 棕色體積量瓶：50 mL (助教發給，實驗後歸還)
7. 廣用試紙
8. 錶玻璃
9. 攪拌子

五、步驟

A、標定(standardization)硝酸銀溶液

1. 配製 AgNO_3 溶液：在棕色瓶容器中放入約 0.9 g 硝酸銀再加 50 mL 去離子水，秤量硝酸銀溶液連同體積量瓶及磨砂蓋子總重 (W_1)。
2. 在錐形瓶內放入精稱 0.10 g 氯化鈉 (NaCl)、40 mL 去離子水、0.8 mL 指示劑 $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$ 和少許碳酸氫鈉(以刮杓末端輕取)以控制酸鹼度。
3. 以滴管吸取硝酸銀溶液進行重量滴定分析，產生白色氯化銀沉澱，當磚紅色沉澱物產生時，停止滴定，秤所剩硝酸銀溶液重 (W_2)， $W_1 - W_2$ 可得 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 的用量。
4. 計算硝酸銀的 weight molarity。

B、空白測試(blank determination)

1. 錐形瓶中不需放入待測物，加入 40 mL 去離子水、粗秤 0.25 g 碳酸鈣、0.8 mL 指示劑 $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$ 和少許碳酸氫鈉以控制酸鹼度。
2. 滴入 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 直到磚紅色沉澱產生，將沉澱液留下，以做對照組。秤此硝酸銀剩餘重 (W_3)。
3. 計算 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 使用重量 ($W_2 - W_3 = W_B$)。

C、測試未知物中氯含量

1. 在錐形瓶內放入精稱 0.10 g 待測物 (W_{unknown})、40 mL 去離子水、0.8 mL 指示劑 $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$ 和少許碳酸氫鈉以控制酸鹼度。
2. 滴入 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 直到磚紅色沉澱產生，且沉澱液色澤近似空白試驗之對照組，秤所剩 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 重 (W_4)。
3. 計算未知物的氯含量 (Cl %)。

六、實驗數據處理

A、標定硝酸銀

滴定前硝酸銀溶液加容器總重(W_1) = _____ g

滴定後硝酸銀溶液加容器總重(W_2) = _____ g

氯化鈉重 (W_{NaCl}) = _____ g

硝酸銀 weight molarity

(算式)

$$= \frac{\text{_____}}{\text{_____}} \text{ mmol-AgNO}_3/\text{g-solution}$$

B、空白實驗

滴定前硝酸銀溶液加容器總重(W_2) = _____ g

滴定後硝酸銀溶液加容器總重(W_3) = _____ g

空白滴定使用 $\text{AgNO}_{3(aq)}$ 重($W_B = W_2 - W_3$) = _____ g

C、含氯的待測物

滴定前硝酸銀溶液加容器總重(W_3) = _____ g

滴定後硝酸銀溶液加容器總重(W_4) = _____ g

含氯的待測物重 (W_{unknown}) = _____ g

待測物含氯百分比($Cl\%$)

(算式)

$$= \frac{\text{_____}}{\text{_____}} \%$$

D、技術試評分：_____ (由助教評定)

理論值：_____

實驗值：_____

相對誤差：_____ = _____ %

七、實驗問題：

1. 為何氯化銀沉澱完全時，鉻酸根離子需達 $6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，才會開始形成鉻酸銀沉澱？

2. 0.1 M 的 $[\text{Cl}^-]$ 、 0.1 M 的 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 分別以 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 滴定，何者先產生沉澱？計算出產生沉澱時所需的 $[\text{Ag}^+]$ 。

$$(\text{K}_{\text{sp AgCl}} = 1.82 \times 10^{-10}, \text{K}_{\text{sp Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.2 \times 10^{-12})$$

3. 何謂空白滴定 (blank titration) ？

4. 本實驗中進行空白滴定的目的為何？

5. 加入碳酸鈣的目的為何？

6. 以方程式表示當本實驗中之溶液其 $\text{pH} < 7$ 或 $\text{pH} > 10$ 時，所可能進行的反應？

八、實驗廢(固)液處理：

九、實驗心得與討論：

誤差討論：

心得：