

### Тема 3.4.: Методы осаждения. Аргентометрия.

#### ПЛАН

1. Сущность методов осаждения. Классификация методов осаждения. Приготовление рабочего раствора.
2. Метод Мора.
3. Метод Фольгарда.
4. Метод Фаянса.

Метод осаждения объединяет те титриметрические определения, при которых в результате реакции между определяемым веществом и рабочим раствором происходит количественное осаждение определяемого иона. Реакции, применяющиеся в методе осаждения, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) осадок должен быть практически нерастворимым ( $S \leq 10^{-5}$  моль/л);
- 2) осадок должен выпадать быстро, количественно, стехиометрично.

При этом не должно наблюдаться образование пересыщенных растворов.

3) не должно протекать побочных реакции, влияющих на результат титрования;

- 4) точка эквивалентности должна легко фиксироваться.

Эквивалентная точка наступает в тот момент, когда исследуемое вещество полностью переходит в осадок. Конец реакции определяется с помощью индикаторов, но в этом методе индикаторы существенно отличаются от индикаторов метода нейтрализации.

В зависимости от осадителя методы осаждения подразделяются на методы:

- аргентометрии ( $\text{AgNO}_3$ ). Методы аргентометрии служат для определения хлоридов, бромидов, йодидов и роданидов.
- меркурометрии ( $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ). Метод определения галогенидов путем перевода их в труднорастворимые осадки солями ртути (I).
- роданометрия ( $\text{KSCN}$  или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) и т.д. Прямым титрование определяют соли серебра и ртути.

#### Приготовление рабочего раствора метода

$\text{AgNO}_3$  - не х.ч. вещество, он сильный окислитель, неустойчив на воздухе. Дорогой реагент! Из  $\text{AgNO}_3$  готовят рабочий раствор в бутылки из темного стекла.

Раствор готовят на свежeproкипяченной очищенной воде. Чашки весов должны быть пластмассовые, они должны быть тщательно протерты спирто-эфирной смесью. Навеску отвешивают на технических весах, воду отмеривают мерным цилиндром. Раствор сохраняют в темноте, время от времени его необходимо проверять. Молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра определяют по х.ч. хлориду натрия. Рассчитанное количество натрия хлорида отвешивают на электронных весах, количественно переносят в мерную колбу, растворяют, доводят до метки, перемешивают.

Установку титранта  $\text{AgNO}_3$  проводят по методу Мора. В конусную колбу отмеривают точный объем титрованного раствора натрия хлорида, добавляют 2 капли 5% раствора хромата калия и титруют медленно до того момента, когда лимонно-желтый цвет суспензии приобретает от капли серебра нитрата слегка красноватый оттенок.

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

$$K = \frac{N_{\text{приг.}}}{N_{\text{задан.}}}$$

$$T_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{зад. AgNO}_3} K \text{Э}_{\text{AgNO}_3}}{1000} \quad \text{или}$$

$$T_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{приг}} \text{Э}_{\text{AgNO}_3}}{1000}$$

В зависимости от применяемого индикатора в аргентометрии различают следующие методы:

- **метод Мора**, основанный на реакции между ионами серебра и галогенид - ионами в присутствии индикатора - раствора калия хромата;
- **метод Фольгарда** (тиоцианатометрия), основанный на реакции между ионами серебра и тиоцианат-ионами в присутствии ионов железа (III) в качестве индикатора;
- **метод Фаянса** основан на применении адсорбционных индикаторов.

### МЕТОД МОРА

Метод Мора является одним из аргентометрических методов. Все эти методы основаны на реакции:



Этот метод наиболее простой и то же время достаточно точный. Рабочий раствор метода - 0,1 н и 0,01 н растворы  $\text{AgNO}_3$ .

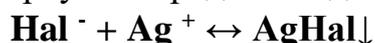
Индикатор - хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , применение которого основано на дробном осаждении.

Методом Мора определяют хлориды и бромиды. Метод Мора нельзя использовать для определения:

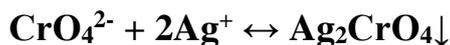
- йодид- и роданид-ионов из-за их сильной адсорбции на поверхности осадка;
- солей галоидоводородных кислот и слабых оснований, так как в результате гидролиза в их растворах образуется кислая среда:



Суть метода заключается в том, что при титровании галогенид-ионов в присутствии хромат-ионов в первую очередь осаждаются галогенид-ионы:



Когда определяемые галогенид-ионы практически полностью осаждаются в виде  $\text{AgHal}$ , только тогда начинает выпадать кирпично-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :



Это обусловлено различной растворимостью солей  $\text{AgHal}$  и  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ . Рассмотрим это на примере титрования раствора 0,1 моль/л  $\text{KCl}$  раствором 0,1 моль/л  $\text{AgNO}_3$  в присутствии индикатора -  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . В растворе  $\text{AgCl}$  величина  $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$  достигается при концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ , равной:

$$[\text{Ag}^+] = K_s(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} / 10^{-1} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Осаждение  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  с величиной  $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$  начнется при концентрации ионов серебра, равной:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / 10^{-2}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 10^{-2}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

Так как  $K_s(\text{AgCl})$  достигается при меньшей концентрации ионов серебра ( $1,78 \cdot 10^{-9}$  моль/л), чем  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  ( $[\text{Ag}^+] = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л), то первым осаждается  $\text{AgCl}$ .

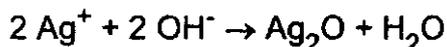
По мере прибавления титранта концентрация ионов серебра в растворе возрастает, и при  $[\text{Ag}^+] = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л наряду с  $\text{AgCl}$  образуется осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Титрование заканчивают, когда взмученный в жидкости осадок от одной капли титранта (раствора серебра нитрата) приобретает красно-оранжевую окраску (начало выпадения осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

Следовательно, в данных условиях выпадение осадка серебра хромата начинается только после практически полного осаждения  $\text{Cl}^-$ -ионов.

Титровать нужно от перехода лимонно-желтой окраски раствора в красно-оранжевую. Для улучшения определения конца титрования можно использовать раствор - свидетель. При титровании по методу Мора необходимо соблюдать следующие условия:

1) Определение нужно проводить в нейтральной или слабощелочной среде, т.к. в кислой среде  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  растворяется, мы не заметим конца титрования.

В щелочной среде разрушается  $\text{AgNO}_3$



2) Определение нельзя проводить в присутствии ионов  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ , т.к. эти ионы дают осадки с ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

3) Титрование всегда ведут от галогенида к  $\text{AgNO}_3$ .

4) Вблизи конечной точки титрования раствор необходимо титровать медленно, при энергичном перемешивании, чтобы уменьшить ошибку за счет адсорбции.

5) Нельзя титровать окрашенные растворы, так как они будут маскировать окраску  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , что затруднит фиксирование конечной точки титрования.

Метод Мора широко применяется при анализе пищевых продуктов на содержание поваренной соли в них, при анализе фармацевтических препаратов, например, хлоридов и бромидов натрия и калия.

### Примеры количественного определения

В конусную колбу помещают определяемое вещество, добавляют индикатор хромат калия и титруют рабочим раствором серебра нитрата.

$$\% \text{ NaCl} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} K V_{\text{AgNO}_3} \Theta_{\text{NaCl}} V_{\text{м.к.}} 100}{a V_{\text{пл м}} 1000}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{T_{\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}} K V_{\text{AgNO}_3} V_{\text{м.к.}} 100\%}{a V_{\text{пл м}}}$$

### МЕТОД ФОЛЬГАРДА

При определении по методу Фольгарда применяют прямое и обратное титрование. В качестве стандартных растворов используют:

а) *в методе прямого титрования* - растворы аммония тиоцианата или калия тиоцианата KSCN (NH<sub>4</sub>SCN) - роданометрия. Прямым титрованием определяют соли серебра и ртути.

б) *в методе обратного титрования* - растворы серебра нитрата AgNO<sub>3</sub> и аммония или калия тиоцианата KSCN (NH<sub>4</sub>SCN). Этим способом определяются хлориды, бромиды, иодиды.

### Тиоцианометрия (роданометрия) прямое титрование

Рабочий раствор 0,1н NH<sub>4</sub>SCN или KSCN.

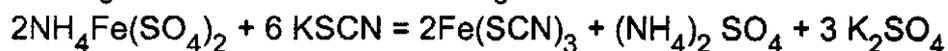
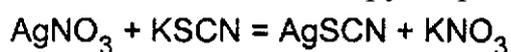
Определяемые вещества соединения Hg<sup>+2</sup>, Ag<sup>+</sup>

Среда - азотнокислая

Индикатор - железоаммонийные квасцы.

В конусную колбу помещается определяемое вещество: AgNO<sub>3</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

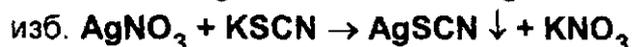
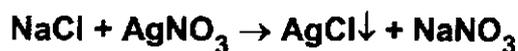
Добавляют азотную кислоту (для предотвращения гидролиза) и железоаммонийные квасцы, титруют рабочим раствором KSCN



$$\% \text{ AgNO}_3 = \frac{T_{\text{KSCN} / \text{AgNO}_3} K V_{\text{KSCN}} 100\%}{a}$$

### Обратное титрование

В конусную колбу помещается определяемое вещество добавляют двойной объем первого рабочего раствора серебра нитрата, добавляют несколько капель разведенной азотной кислоты, несколько капель железоаммонийных квасцов NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O. Рабочий раствор №1 вступает в реакцию с определяемым веществом и остается в избытке, этот избыток оттитровываем рабочим раствором №2 тиоцианатом калия или аммония до красноватого окрашивания раствора.



красноватый раствор в эквивалентной точке

$$\% \text{NaCl} = \frac{T(V_{\text{AgNO}_3 \text{ K}} - V_{\text{KSCN K}}) V_{\text{м.к.}}}{a V_{\text{п\text{л}м}}} 100\%$$

При титровании по методу Фольгарда должны соблюдаться следующие условия:

- 1) титровать надо соль серебра роданидом, а не наоборот
- 2) определение проводят в кислой (азотнокислой) среде
- 3) определение проводят в отсутствии солей ртути и сильных окислителей.

В фармацевтическом анализе этим методом определяют йодиды калия и натрия, бром в бромкамфоре, раствор нитрата серебра, сулемы.

### МЕТОД ФАЯНСА

Этот метод использует адсорбционные индикаторы. Если во время титрования в растворе будет находиться краситель, у которого окрашенным является анион, то до конца титрования, пока поверхность осадка заряжена отрицательно, окрашенные ионы красителя будут отталкиваться от поверхности осадка и осадок будет оставаться неокрашенным. Когда титрование закончится и произойдет перезарядка поверхности осадка, окрашенные анионы красителя начнут притягиваться к поверхности осадка и осадок окрасится.

В качестве адсорбционных индикаторов применяются эозинат натрия (в конце титрования осадок окрашивается в розово-малиновый цвет)-флюоресцеин (в конце титрования- красное окрашивание осадка), бромфеноловый синий-(сине-фиолетовое окрашивание осадка).

Условия титрования.

1) Флюоресцеин применяется при определении хлоридов, бромидов, йодидов, роданидов.

Эозин- при титровании бромидов, йодидов, роданидов.

Бромфеноловый синий- при титровании хлоридов, бромидов (органические соединения: галогеноводородные соли органических оснований: новокаин, дибазол и т.д.)

2) При применении флюоресцеина среда должна быть нейтральной или слабощелочной (pH = 7-10)

При применении эозина и бромфенолового синего - среда уксуснокислая (pH = 3)

3) Титрование проводят при сильном взбалтывании.

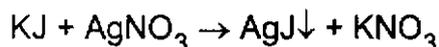
4) Титрование нельзя проводить на прямом солнечном свете, т.к. адсорбционные красители светочувствительны, осадок быстро почернеет.

Метод Фаянса применяется в фармацевтическом анализе при титровании неорганических йодидов с эозином натрия, галогеноводородных солей органических оснований с индикатором бромфеноловый синий.

### Примеры количественного определения

#### а) с эозинатом натрия.

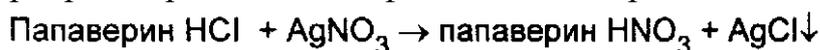
В конусную колбу помещается определяемое вещество, добавляют 5-7 капель уксусной кислоты, 3-5 капель эозината натрия и титруют рабочим раствором серебра нитрата при тщательном перемешивании до малинового окрашивания осадка.



$$\% KJ = \frac{T_{AgNO_3 / KJ} \cdot K \cdot V_{AgNO_3} \cdot V_{м.к.} \cdot 100\%}{a \cdot V_{п.м}}$$

#### б) бромфеноловым синим

В конусную колбу помещается определяемое вещество, например, раствор папаверина гидрохлорида, добавляют 2 капли бромфенолового синего уксусной кислоты до зеленовато-желтого окрашивания и титруют рабочим раствором серебра нитрата до сине-фиолетового окрашивания осадка.



$$\% \text{ папаверин HCl} = \frac{T_{AgNO_3 / \text{папав}} \cdot K \cdot V_{AgNO_3} \cdot 100\%}{a}$$