

Осадительное титрование

Часть II



Аргентометрия

Аргентометрия, или аргентометрическое титрование, — метод осадительного титрования, основанный на использовании стандартного раствора нитрата серебра AgNO_3 в качестве реагента-осадителя. В основе метода лежат осадительные реакции



где $\text{X}^- = \text{Cl}^- , \text{Br}^- , \text{I}^- , \text{CN}^- , \text{SCN}^-$

Титрант метода. Стандартный раствор AgNO_3 , с концентрацией 0,1 и 0,05 моль/л. Нитрат серебра в водном растворе неустойчив вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов с участием катионов серебра(I). Поэтому вначале раствор нитрата серебра готовят с приблизительной концентрацией.

Стандартизация титранта. Раствор AgNO_3 стандартизируют по стандартному раствору хлорида натрия в присутствии хромата калия K_2CrO_4 в качестве индикатора.



Стандартизованный раствор нитрата серебра хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками, в темном месте.

Разновидности аргентометрии

В зависимости от способа проведения титрования и применяемого индикатора различают 4 метода аргентометрического титрования:

1. Метод Гей-Люссака
2. Метод Мора
3. Метод Фаянса—Фишера—Ходакова
4. Метод Фодьгарда.

Метод Мора

Предназначен для определения хлоридов и бромидов.

Определить иодиды и тиоцианаты этим методом нельзя, так как осадки AgI и AgSCN способны адсорбировать индикатор — хромат калия, вследствие чего окрашиваются до точки эквивалентности, которая при этом наблюдается нечетко.

Титрант метода: стандартный раствор AgNO_3

Индикатор метода: 5% - ный раствор хромата калия. Хромат калия с нитратом серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 .

Ход анализа:



При титровании хлоридов и бромидов образуется белый осадок AgCl или желтовато-белый осадок AgBr . При их полном осаждении в растворе появляется избыток AgNO_3 , взаимодействующий с K_2CrO_4 с образованием кирпично-красного Ag_2CrO_4 . Осадки галогенидов серебра окрашиваются при этом в **розовый** цвет.

Метод Мора

Определение проводят при $pH = 6.5 - 10.3$

В сильно кислых средах ($pH < 6.5$):



В щелочных средах ($pH > 10.5$):



Применение : анализируют лекарственные препараты — KCl, KBr, NaCl, NaBr, новэмбихин (хлорид органического основания).

Метод Гей-Люссака

Прямое титрование галогенид-ионов стандартным раствором нитрата серебра без индикаторов.:



Окончание титрования фиксируют визуально по прекращению образования осадка соли серебра и просветлению раствора.

Метод дает очень **точные результаты**;

Применялся для определения атомной массы галогенов и серебра.

Требует известного навыка, сравнительно продолжителен.

В настоящее время **применяется редко**.

Метод Фаянса

- **Определяют чаще всего йодиды — KI, NaI**, которые невозможно проанализировать методом Мора, а также хлориды и бромиды.
- **Титрант метода:** Стандартный раствор AgNO₃
- **Титрование по методу Фаянса проводится в нейтральной или слабокислой среде.** В щелочной среде вести анализ нельзя вследствие образования AgOH.
- **Индикаторы метода: флюоресцеин** и тетрабромфлюоресцеин — **эозин**:
Флюоресцеин применяют для индикации точки эквивалентности при титровании хлоридов раствором AgNO₃ :



В точке эквивалентности окраска осадка из **желтой** становится **розовой**.

Эозин применяют для индикации точки эквивалентности при титровании бромидов и йодидов раствором AgNO₃ :



В точке эквивалентности окраска осадка из **желтой** становится **розовой**.

Эозин нельзя применять при титровании хлоридов. Он представляет собой более сильную кислоту, чем флюоресцеин, адсорбируется на AgCl раньше Cl⁻, и осадок с начала титрования приобретает **розовый** цвет. Эозин используют при титровании только бромидов, йодидов и тиоцианатов, где этого явления не происходит.

Метод Фольгарда

- **Обратное титрование избытка катионов серебра раствором тиоцианата аммония NH_4NCS или калия KNCS** в присутствии индикатора — соли железа(III), — железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:
- **Применяется** для определения галогенид-ионов, CN^- , SCN^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} и в некоторых других случаях.
- **Ход определения:**



- **Метод Фольгарда позволяет проводить титрование в сильно кислой среде**, в которой определению не мешают оксалат- и арсенат-ионы, также образующие с катионами серебра малорастворимые соли серебра. Из кислых растворов осадки этих солей не выделяются.

Применение аргентометрии

- Для анализа таких фармацевтических препаратов, как NaCl, NaBr, KBr, NaI, KI, спиртовых растворов иода, эфедрина гидрохлорида, галогенпроизводных органических веществ (после перевода галогена в ионогенное состояние, например, названием со щелочью) — бромизовала, карбромала, бромкамфоры.
- Для анализа барбитуратов — производные диоксопиримидина. Анализ основан на том, что однозамещенные соли серебра растворимы, а двузамещенные — нерастворимы в воде. В слабо щелочной среде (в присутствии Na₂CO₃) титруют анализируемый раствор, содержащий определяемый препарат, стандартным 0,1 моль/л раствором нитрата серебра до образования мути, не исчезающей при взбалтывании смеси.

Протекающие реакции можно описать схемой:



Тиоцианатометрия

- Титрант метода: стандартный раствор **тиоцианата аммония NH_4NCS или калия $KNCS$**
- **Определяемый ион:** катион серебра Ag^+
- **Индикатор:** железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$:
- **В основе метода лежат** реакции:
$$Ag^+ + NCS^- \rightarrow AgNCS$$
$$Fe^{3+} + NCS^- \rightarrow [Fe(NCS)_n]^{3-n}$$
- **Применение тиоцианатометрии.** Метод используется для определения серебра в объектах, содержащих серебро, например, в фармацевтических препаратах протаргол, колларгол, в нитрате серебра.

Меркурометрия

- Меркурометрия, или меркурометрическое титрование, — определение хлоридов и иодидов, основанное на применении в качестве титранта раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в присутствии индикаторов.
- В основе метода лежат реакции образования крайне малорастворимых осадков хлорида Hg_2Cl_2 и иодида Hg_2I_2 ртути(I):



- **Титрант метода** водный раствор нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ обычно с молярной концентрацией 0,05 моль/л (молярная концентрация эквивалента 0,1 моль/л). Раствор
- Полученный раствор нитрата ртути(I) стандартизуют по стандартному раствору хлорида натрия в присутствии индикаторов.

- **Индикаторы метода:** тиоцианатные комплексы железа(III) или дифенилкарбазон.
- **Тиоцианатные комплексы железа(III)** образуются непосредственно в титруемом растворе при введении в него тиоцианата аммония NH_4NCS и нитрата железа(III) $Fe(NO_3)_3$. Тиоцианатные комплексы имеют **красный цвет**, вследствие чего анализируемый раствор окрашивается в **красный цвет**, сохраняющийся до конца титрования. В процессе титрования, например, хлорид-ионов, протекает реакция:



После достижения ТЭ, когда все хлорид-ионы оттитрованы, первая же порция избытка прибавляемого титранта приводит к разрушению тиоцианатных комплексов железа(III) по схеме:



с образованием малорастворимого тиоцианата ртути(I). При этом красный цвет раствора исчезает.

Дифенилкарбазон— адсорбционный индикатор. В титруемый раствор он прибавляется перед окончанием титрования. Вблизи ТЭ индикатор окрашивает осадок в интенсивный **синий цвет**.

Достоинства и недостатки метода по сравнению с аргентометрией

Достоинства:

- Возможность проводить титрование сильно кислых растворов.
- Хлорид и иодид ртути(I) гораздо менее растворимы в воде по сравнению с хлоридом и иодидом серебра(I), поэтому на кривых осадительного меркурометрического титрования наблюдается более протяженный скачок по сравнению со скачком на кривых аргентометрического титрования.
- Соли ртути(I) менее дефицитны и менее дороги, чем соли серебра.

Недостатки:

- Соединения ртути высокотоксичны, что ограничивает возможности использования меркурометрии.

Сульфатометрия

- **Сульфатометрия**, или сульфатометрическое титрование. — метод определения катионов бария Ba^{2+} в солях бария путем титрования их стандартным раствором серной кислоты.

- В основе метода лежит реакция осаждения катионов бария в виде малорастворимого осадка сульфата бария:



- Окончание титрования фиксируют индикаторным методом.

Титранты метода. Стандартные растворы серной кислоты (обычно с молярной концентрацией 0,05 моль/л), нитрата бария, хлорида бария.

Раствор серной кислоты готовят и стандартизуют так же, как и в методе кислотно-основного титрования.

Стандартизация титранта. Растворы солей бария стандартизуют по стандартному раствору серной кислоты.

Индикаторы метода. Металлохромные индикаторы из группы азокрасителей — нитхромазо (нитроортаниловый С), ортаниловый А. Эти индикаторы в растворе окрашены в **розовый цвет**, а их комплексы с катионами бария — в **фиолетовый**.



Способы проведения титрования. Катионы бария определяют прямым титрованием анализируемого раствора, содержащего эти катионы, стандартным раствором серной кислоты в присутствии индикаторов.

Можно определять также серную кислоту и сульфаты, титруя анализируемый раствор, содержащий сульфат-ионы, стандартным раствором соли бария до изменения окраски раствора из **розовой** в **фиолетовую**. В таком случае метод называется **бариметрия**.

Достоинства метода. Использование данного метода для определения бария или сульфатов вместо гораздо более трудоемкого и продолжительного классического гравиметрического метода ускоряет и упрощает проведение анализа.