

Тема «Методы осаждения»

План

1. Метод Мора.
2. Метод Фаянса.
3. Метод Фольгарда
4. Меркурометрия.

Метод осаждения объединяет те титриметрические определения, в результате которых происходит количественное осаждение определяемого иона. Не все реакции осаждения могут быть использованы для титрования. Реакции, применяющиеся в методе осаждения, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) осадок должен быть практически нерастворимым;
- 2) осадок должен выпадать быстро;
- 3) не должно происходить побочных реакций, влияющих на результат титрования;
- 4) точка эквивалентности должна легко фиксироваться.

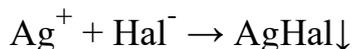
Точка эквивалентности наступает тогда, когда исследуемое вещество полностью переходит в осадок. Конец реакции определяется с помощью индикаторов, но в этом методе индикаторы существенно отличаются от индикаторов кислотно-основного метода.

Из осаждающих реактивов, применяемых в титриметрии, чаще других пользуются нитратом серебра AgNO_3 . Группа методов, основанных на действии этого реактива, образует методы аргентометрии. Методы аргентометрии служат в основном для определения хлоридов, бромидов, а также иодидов и роданидов. Применяется также определение галогенидов путем осаждения их в виде труднорастворимых солей ртути (I). Эти определения входят в группу методов меркурометрии.

Метод Мора

Метод Мора является одним из аргентометрических методов.

Метод Мора является наиболее простым из всех методов аргентометрии, и в то же время достаточно точным. Титрантом является раствор нитрата серебра AgNO_3 0.1 М (0.1 моль/л), 0.05 М (0.05 моль/л).



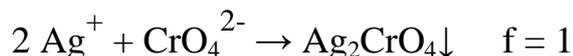
В основу метода Мора положена реакция взаимодействия ионов серебра с Cl^- или Br^- .

Индикатором является хромат калия K_2CrO_4 5 %. Установочным веществом для определения титра раствора является NaCl или KCl 0.1 М (0.1 моль/л).

Метод Мора позволяет определить количество хлоридов или бромидов. Иодиды этим методом не определяют, так как выпадающий в осадок иодид серебра AgI сильно адсорбирует K_2CrO_4 , поэтому точку эквивалентности определить невозможно.

Растворимость AgCl значительно меньше, чем растворимость Ag_2CrO_4 . Поэтому если постепенно добавлять раствор AgNO_3 к раствору, содержащему Cl^- и CrO_4^{2-} , то PP_{AgCl} достигается раньше $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$.

Это означает, что вначале образуется труднорастворимая соль



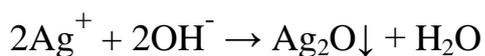
После того как хлорид-ионы будут практически полностью выделены в виде AgCl , появляется осадок. Происходит изменение окраски титруемой смеси и таким образом определяется конец титрования.

Осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 имеет кирпично-красный цвет. Однако такой цвет можно наблюдать в сильно перетитрованном растворе. В действительности надо титровать только до ясно заметного перехода лимонно-желтой окраски в желто-розовую. Для лучшего определения конца титрования можно использовать раствор «свидетель».

Применение метода Мора ограничено следующими условиями.

1. Определение можно проводить только в нейтральной среде, так как в кислой среде хромат серебра растворяется, и мы не сможем заметить конец

титрования. В щелочной среде титрование невозможно потому, что будет выпадать осадок оксида серебра:



2. Определение нельзя проводить в присутствии ионов Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , так как эти ионы образуют с ионами CrO_4^{2-} осадки.

3. Титрование всегда ведут от галогенида к AgNO_3 (т. е. галогенид титруют раствором AgNO_3 , а не наоборот). Только при таком условии кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 образуется в точке эквивалентности.

Метод Мора находит широкое применение при анализе пищевых продуктов. Количество поваренной соли в колбасе, соленой рыбе, масле и других продуктах определяют по методу Мора.

Этот метод применяется также для определения хлоридов в воде. Метод Мора используется и при анализе некоторых фармацевтических препаратов, например хлоридов и бромидов натрия и калия.

Определение хлоридов методом Мора

Приготовление титранта 0.05 М (0.05 моль/л) раствора. Нитрат серебра не относится к тем веществам, из которых можно приготовить раствор заданной концентрации по точно взятой навеске. Поэтому готовят раствор примерно требуемой концентрации, а его титр устанавливают. Необходимую навеску (8.5 г AgNO_3 на 1 л раствора) отвешивают с точностью до 0.1 г на технических весах, и нужное количество воды отмеривают мерным цилиндром. Раствор сохраняют в темноте, так как на свету нитрат серебра разлагается. Однако и при надлежащем хранении титр раствора AgNO_3 меняется с течением времени и его необходимо время от времени проверять.

Приготовление установочного раствора. Для приготовления 0.05 М (0.05 моль/л) раствора NaCl отвешивают на аналитических весах 0.2922 г NaCl и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Растворяют навеску в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и хорошо перемешивают.

Определение титра нитрата серебра. Наполняют бюретку раствором нитрата серебра AgNO_3 . Отобрав пипеткой 10 мл 0.05 М (0.05 моль/л) раствора NaCl , переносят ее в колбу Эрленмейера вместимостью 250 мл, добавляют 0.5 мл раствора индикатора 5 % раствор хромата калия K_2CrO_4 , немного разбавляют водой и медленно титруют 0.05 М (0.05 моль/л) раствором AgNO_3 , непрерывно перемешивая жидкость до появления первого не исчезающего изменения цвета суспензии. Нужно уловить момент, когда лимонно-желтый цвет суспензии приобретет от капли AgNO_3 слегка красноватый оттенок. Запись анализа и расчеты производят так же, как при определениях кислотно-основным методом.

Метод Фаянса

Титрантом является AgNO_3 0.1 М (0.1 моль/л), 0.05 М (0.05 моль/л).

Среда – уксуснокислая.

Титрование ведут с применением адсорбционных индикаторов.

Осадок, образующийся вследствие той или иной реакции, обычно адсорбирует на своей поверхности из раствора различные ионы. Адсорбционная способность осадков является избирательной. Адсорбции подвергаются преимущественно те ионы, из которых состоит сам осадок. Так, например, если к раствору йодида калия прибавлять раствор нитрата серебра, то осадок AgI будет адсорбировать на своей поверхности, главным образом ион I^- или Ag^+ в случае его избытка. Интенсивность адсорбции пропорциональна концентрации, поэтому в концентрированных растворах адсорбционная способность осадков будет большей.

При осаждении I^- постепенным прибавлением до наступления точки эквивалентности концентрация I^- в растворе значительно превышает концентрацию Ag^+ . Поэтому образующийся йодид серебра AgI будет адсорбировать преимущественно отрицательно заряженные I^- и вследствие этого все находящиеся в растворе частицы осадка AgI будут заряжены отрицательно. Если прибавить некоторый избыток AgNO_3 , концентрация Ag^+

будет значительно больше концентрации I^- , поэтому осадок будет адсорбировать ионы Ag^+ и частицы осадка будут заряжаться положительно. Следовательно, в процессе титрования, когда происходит переход через точку эквивалентности, заряд частиц осадка изменится на обратный.

На этих свойствах осадка и основано применение адсорбционных индикаторов. Впервые применение этих индикаторов предложил Фаянс (метод Фаянса). При титровании происходит реакция между определяемым галогенидом и нитратом серебра.

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.

Фаянс предложил в качестве адсорбционных индикаторов флуоресцеин, дихлорфлуоресцеин и эозин. Все эти красители являются слабыми органическими кислотами. Они применяются в виде 0.1 % растворов в 70 % этаноле. Можно применять 0.1 % водный раствор их натриевых солей. В момент окончания реакции поверхность осадка в присутствии флуоресцеина окрашивается в розовый цвет, в присутствии дихлорфлуоресцеина – в темно-красный, в присутствии эозина – в красно-фиолетовый.

При титровании с адсорбционными индикаторами необходимо соблюдать ряд условий:

1. Флуоресцеин и дихлорфлуоресцеин могут применяться при определении хлоридов, бромидов, иодидов и роданидов, эозин – только при титровании бромидов, иодидов и роданидов. Титрование хлоридов в присутствии эозина не дает точных результатов, так как в этом случае окрашивание осадка наступает раньше конца реакции.

2. При применении флуоресцеина среда должна быть нейтральной или слабощелочной (рН 7.0-10.0). Флуоресцеин является очень слабой кислотой, и даже небольшой избыток H^+ настолько снижает степень его диссоциации, что образование окрашенного адсорбционного слоя становится невозможным. В слабокислой среде можно применять дихлорфлуоресцеин (рН 4.0) и эозин (рН 3.0).

3. Для того чтобы поверхность осадка была, возможно, большей (адсорбция происходит на поверхности осадка), титрование производят при сильном взбалтывании, особенно вблизи точки эквивалентности. Для предотвращения коагуляции осадка можно добавить раствор крахмала.

4. Титрование нельзя проводить на прямом солнечном свете, так как адсорбированные индикаторы сильно повышают чувствительность солей к свету.

Методом можно определять хлориды (особенно органического происхождения) с использованием индикатора бромфенолового синего. Титрование ведут до появления сине-фиолетового окрашивания.

При анализе фармацевтических препаратов его применяют для определения иодидов с индикатором эозинатом натрия.

Определение иодидов. Навеску иодида, взятую на аналитических весах, растворяют в мерной колбе вместимостью 100мл. Помещают в коническую колбу 10мл приготовленного раствора, разбавляют водой, добавляют 5 мл 5 % уксусной кислоты, 5-6 капель 0.1 % раствора эозина или эозината натрия и титруют до перехода окраски.

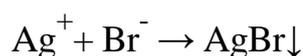
Метод Фольгарда

Титрантом является раствор роданида калия или аммония NH_4SCN .1 М (0.1 моль/л).. Метод Фольгарда является примером обратного титрования. Следовательно, имеется второй титрованный раствор – раствор нитрата серебра $AgNO_3$.1 М (0.1 моль/л), 0.05 М (0.05 моль/л). Поэтому метод Фольгарда можно в равной степени назвать и аргентометрией, и роданометрией.

Определение хлоридов, бромидов и иодидов по методу Фольгарда сводится к следующему. К определяемому раствору прибавляют из бюретки точно отмеренный объем титрованного раствора нитрата серебра. Этот объем должен быть значительно большим, чем нужно для полного осаждения всего количества Cl^- (Br^- или I^-). Избыток раствора серебра оттитровывают раствором роданида калия или аммония.

Индикатором в этом случае служит раствор железоммонийных квасцов $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Пока в растворе присутствуют ионы серебра, прибавляемый роданид будет реагировать с ними, образуя белый осадок AgSCN . Как только реакция между Ag^+ и SCN^- закончится, следующая капля титранта вступит в реакцию с индикатором.

Метод Фольгарда основан на реакции образования роданида серебра:



Образующийся роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ окрасит раствор в красный цвет.

В отличие от метода Мора при методе Фольгарда присутствие кислоты не только не вредит титрованию, но, наоборот, способствует получению более точных результатов. Кислота подавляет гидролиз соли железа и ослабляет желтую окраску раствора железоммонийных квасцов. Не мешает и присутствие в растворе солей Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} .

При титровании по методу Фольгарда должны соблюдаться следующие условия:

- 1) титруют соль серебра роданидом, а не наоборот;
- 2) определения проводят в кислой среде (HNO_3);
- 3) определение проводят в отсутствие солей ртути и сильных окислителей.

В методах клинических исследований метод Фольгарда применяется для определения хлоридов в крови. В фармацевтическом анализе этот метод применяется для количественного определения иодидов калия и натрия, содержания брома в бромкамфаре после минерализации, а также для анализа некоторых других фармацевтических препаратов.

Определение хлоридов по методу Фольгарда. Навеску хлорида переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в воде, доводят раствор до метки и перемешивают. Навеску берут с таким расчетом, чтобы раствор получился примерно 0.05 М (0.05 моль/л). Отобрав пипеткой аликвоту 10 мл раствора, помещают ее в коническую колбу и прибавляют 5 мл 6 моль/л азотной кислоты. Затем прибавляют из бюретки 20 мл 0.05 М (0.05 моль/л) раствора нитрата серебра. После этого приливают 2 мл чистого нитробензола, 1 мл индикатора и сильно взбалтывают, чтобы вызвать коагуляцию осадка. Избыток серебра оттитровывают 0.05 М (0.05 моль/л) раствором роданида калия до появления красновато-коричневого окрашивания, не исчезающего в течение 5 мин. Повторяют определение до получения 2 -3 сходящихся результатов.

Содержание хлорида во всей навеске рассчитывают по формуле обратного титрования:

$$C\% = \frac{(V_{AgNO_3} \cdot K_{п} - V_{NH_4SCN} \cdot K_{п}) \cdot T_{AgNO_3/KCl} \cdot 100 \cdot V_1}{a}$$

Меркурометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений ртути (I).

Иодид ртути (I) неустойчив вследствие протекания реакции диспропорционирования, сопровождающейся образованием Hg₂I₂ и Hg.

среда - азотнокислая;

титрант – стандартный раствор Hg(NO₃)₂ 0,1 М;

индикатор - Адсорбционный индикатор дифенилкарбазон

титрование ведут до появления сине-фиолетового окрашивания:

