

**Министерство здравоохранения
Республики Узбекистан
Ташкентский Фармацевтический
ИНСТИТУТ**

**Кафедра неорганической, аналитической, физической
и коллоидной химии**

ТЕКСТЫ

**Лекции аналитической химии
для студентов II курса
Фармацевтического факультета
часть вторая**

Составитель

и.о. профессора, доцент

С.Д. Насирдинов

Ташкент - 2011 год.

Рецензенты:

Профессор кафедры неорганической
и аналитической химии химического
факультета национального университета Узбекистана

Доктор химических наук

О.Ф. Ходжаев

Заведующий кафедрой
фармацевтической химии
Ташкентского фармацевтического института

И.о. профессора, доцент

Қ. Убайдуллаев

**Лекция №27. Методы осадительного титрования.
Аргентометрическое титрование. Тиоцианометрическое титрование.
Ртутнометрическое титрование.**

Время, отведённое на лекции – 2 часа

Цель лекции: Формирование знаний студентов о видах аргентометрического титрования, тиоцианометрическом и ртутнометрическом титровании.

План лекции:

1. Три вида аргентометрического титрования (Гей-Люссака, Мора, Фаянса).
2. Тиоцианометрическое титрование
3. Ртутнометрическое титрование.
4. Индикатор метода ртутнометрии.

Демонстрационные материалы:

1. Мультимедиа
2. Учебные плакаты.
3. Таблица величин произведения растворимости трудно растворимых солей.
4. Раздаточный материал

Аргентометрическое титрование

Сущность метода: Метод основан на реакции осаждения галогенидов нитратом серебра.

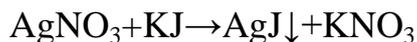
Рабочим раствором, титрантом является 0,1 н или 0,05 н раствор нитрата серебра, его можно приготовить по точной навеске. При необходимости титруют 0,1 н раствором NaCl. Следовательно, установочным веществом является хлорид натрия. Титр соответствия хлорида натрия по нитрату серебра.

$$T_{\text{NaCl/AgNO}_3} = N_{\text{NaCl}} \cdot \Delta_{\text{AgNO}_3} / 1000 = 0,1 \cdot 169,8 / 1000 = 0,01698 \text{ г/см}^3$$

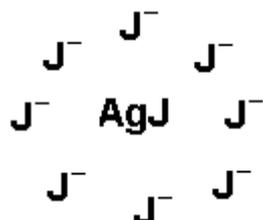
Различают 3 варианта аргентометрического титрования в зависимости от применяемого индикатора.

1. Три вида аргентометрического титрования

1.1. Безиндикаторный метод Гей-Люссака является безиндикаторным методом, точку эквивалентности устанавливают, по прекращению образования осадка от прибавления новой порции титранта осадителя нитрата серебра



До точки эквивалентности в титруемой смеси имеются ионы, одноименные с осадком. Образующийся осадок AgJ адсорбирует на своей поверхности избыточные одноименные йодид ионы, имеющиеся в недотитрованном растворе, и образуют заряженные мицеллы.



Эти одноименно заряженные частицы отталкиваются между собой, и раствор над осадком будет мутным. В точке эквивалентности, когда среагировали точно, равные количества нитрата серебра и йодида калия, раствор над осадком будет прозрачным, следовательно, просветление раствора у точки эквивалентности связано с тем, что в титруемой смеси отсутствует избыточное количество как титранта, так и титруемого вещества.

После точки эквивалентности в титруемой смеси преобладают ионы серебра, которые адсорбируясь на поверхности осадка йодида серебра, снова вызывают помутнение раствора из-за образования мицелл иного состава и заряда. Задача заключается в том, чтобы при титровании уловить момент просветления раствора над осадком, что соответствует точке эквивалентности.

Для этого вблизи точки эквивалентности, после добавления очередной капли титранта перемешивают и выжидают полного оседания

образовавшегося осадка. Затем добавляют следующую каплю титранта осадителя и внимательно следят за образованием мути в месте соприкосновения титранта и титруемым раствором. Расход титранта, соответствующий моменту просветления соответствует точке эквивалентности.

Преимущества и недостатки метода:

1. Является одним из точных методов для определения галоидов.
 2. Является безиндикаторным.
 3. Применим как в сильно кислых средах, так и в окрашенных растворах.
- Недостатки метода.

1. Требуется большая затрата времени.
2. Требуется большого терпения и навыка.

Поэтому этот способ не нашёл широкого применения.

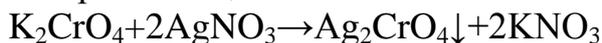
1.2. Аргентометрическое титрование с применением осадительного индикатора - метод Мора.

Сущность: Основано на реакции образования осадка кирпично-красного цвета в точке эквивалентности с индикатором хромата калия.

Метод предназначен для определения хлоридов и бромидов. Количество йодид и тиоцианат ионов этим методом определить нельзя, так как осадки йодида и тиоцианата серебра адсорбируют индикатор хромат ион, и осадок окрашивается уже не достигая точки эквивалентности.

Таким образом, метод Мора отличается от метода Гей-Люссака тем, что точку эквивалентности определяют с помощью 5% раствора осадительного индикатора хромата калия.

Первая же избыточная капля нитрата серебра реагирует с индикатором, образуя осадок кирпично-красного цвета.



Хромат и хлорид серебра имеют не одинаковый стехиометрический состав. Рассчитаем концентрацию иона серебра в растворе над осадками и докажем, что образование хромата серебра происходит только после практически полного осаждения хлорида серебра.



$$K_{\text{s}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = x \cdot x = x^2 \quad K_{\text{s}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2x^2 \cdot x = 4x^3$$

$$x^2 = 1,610^{-10} \quad x = \sqrt{1,610^{-10}} \quad 4x^3 = 9 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Концентрация } \text{Ag}^+ \text{ над осадком } \text{AgCl} \quad 1,2610^{-5} \quad \text{или } x = (9 \cdot 10^{-12} / 4)^{1/3} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

$$\sqrt[3]{2,25} = \log 2,25 / 3 = 0,352 / 3 = 0,1171$$

$$\text{antlog } 0,1171 = 1,31$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,310^{-4} \quad [\text{Ag}^+] = 2,610^{-4}$$

$$\text{Концентрация } \text{Ag}^+ \text{ над осадком } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2,610^{-4}$$

Для выпадения осадка хлорида серебра из 0,1 н раствора хлорида натрия достаточно $[Ag^+] = 10^{-10}/10^{-1} = 10^{-9}$ г ион/л ионов серебра, тогда как такая концентрация $[Ag^+] = 10^{-9}$ не достаточна для образования осадка иона серебра с индикатором хромат ионов, потому что концентрация $[Ag^+] = 10^{-9}$ ниже критической, пороговой концентрации, необходимой для образования осадка хромата серебра.

$$K_s(Ag_2CrO_4) = 10^{-12} > [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = [10^{-9}]^2 10^{-2} = 10^{-18} * 10^{-2} = 10^{-20}$$

Концентрация иона серебра в точке эквивалентности определяется величиной K_s и равна $[Ag^+] = [Cl^-] = X^2 = K_s(AgCl) = 10^{-10}$, т.е. в точке эквивалентности $[Ag^+] = 10^{-5}$

Рассчитаем минимальную концентрацию индикаторного иона для образования осадка Ag_2CrO_4 при концентрации иона серебра, соответствующей скачку титрования, т.е. при:

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1 * 10^{-12}; \quad [CrO_4^{2-}] = 10^{-12} / [Ag^+] = 10^{-12} / 10^{-10} = 1 * 10^{-2}$$

В качестве раствора в титруемый раствор добавляют 0,5 см³ раствора K_2CrO_4 .

Докажем что при добавлении такого количества индикатора в титруемом растворе обеспечивается $[CrO_4^{2-}] = 1 * 10^{-12}$ моль/л

$$\text{в } 100 \text{ гр раствора} - 5 \text{ г } K_2CrO_4 \quad a = 5 * 0,5 / 100 = 0,025 \text{ г}$$

$$\text{в } 0,5 \text{ гр. — раствора} \longrightarrow a$$

$$C_{K_2CrO_4} = m * 1000 / M * V = 0,025 * 1000 / 194 * 20 = 25 / 3880 = 6,5 * 10^{-3}$$

Достаточно ли $[Ag^+] = 1,26 * 10^{-5}$ для образования кирпично-красного осадка при данной концентрации хромат иона

$$[Ag^+]^2 * [CrO_4^{2-}] = (1,26 * 10^{-5})^2 * 6,5 * 10^{-3} = 1,59 * 10^{-10} * 6,5 * 10^{-3} = 10,33 * 10^{-13}$$

$$= 1 * 10^{-12} \leq K_s(Ag_2CrO_4) = 9 * 10^{-12} \text{ Выпадает осадок } Ag_2CrO_4 \text{ т.к. ионное}$$

произведение после достижения точки эквивалентности в пределах скачка титрования становится больше произведения растворимости.

$$[10^{-4}]^2 * [10^{-3}] = 10^{-8} * 10^{-3} = 10^{-11} > 9 * 10^{-12}$$

Рассчитаем % содержания Cl^- , остающегося недотитрованным в точке эквивалентности.

$$\text{Из } K_s(AgCl) [Cl^-] = K_s(AgCl) / [Ag^+] = 1,61 * 10^{-10} / 1,26 * 10^{-5} = 1,26 * 10^{-5}$$

$$\text{В точке эквивалентности } [Cl^-] = 1,26 * 10^{-5}$$

% $[Cl^-] = 1,26 * 10^{-5} * 100 / 0,1 = 0,01\%$ Cl^- остаётся недотитрованным, это в пределах точности титриметрического анализа.

Таким образом, из расчётов следует 3 важных вывода:

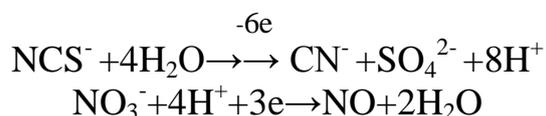
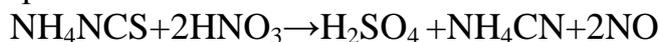
1. Образование осадка хлорида серебра начинается в 0,1 растворе хлорида натрия при концентрации серебра = 10^{-9}

2. Образование осадка индикатора хромата серебра начинается при $[Ag^+] > 10^{-5}$

- Среда при тиоцианатометрическом титровании должна быть слабо кислая по следующей причине:

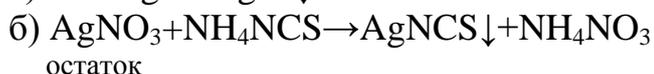
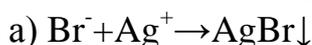
1) В нейтральной среде соль железа (III), выполняющая роль металлохромного индикатора, гидролизуется.

2) В азотнокислой среде тиоцианатная группа окисляется до CN^- и SO_4^{2-} ионов отдавая 6 электронов.

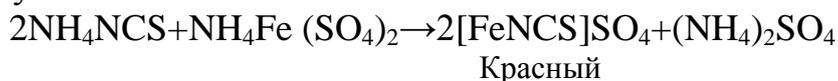


3) Для предотвращения реакции гидролиза создают слабо кислую среду.

Схема анализа по методу Фольгарда.



в) Избыточная капля титранта, реагируя с индикатором вызывает красную окраску.



$$m_{\text{Br}} = \frac{\Delta_{\text{Br}}}{1000} \left(\frac{N^*V_{\text{AgNO}_3} - N^*V_{\text{NH}_4\text{NCS}}}{1000} \right)$$

Метод Фольгарда не применим в присутствии солей, которые образуют нерастворимые осадки с тиоцианат ионом.

Метод не применим так же в присутствии соли окислителей.

Задача из фармакопеи: Определение массовой доли нитрата серебра проводится прямым тиоцианатометрическим титрованием.

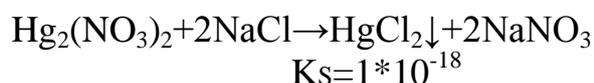
Точную вывеску растворяют в мерной колбе объёмом W и его аликвотный объём титруют тиоцианатом аммония в присутствии индикатора железо аммонийного квасца. Расчёт проводят по формулам:

$$\% \text{Ag} = \frac{\Delta_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{NCS}} \cdot V_{\text{NCS}} \cdot W}{100 \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

$$\% \text{Ag} = \frac{K_{\text{NCS}^-} \cdot T_{\text{NCS}^-/\text{Ag}} \cdot V_{\text{NCS}} \cdot 100 \cdot W}{a \cdot V_{\text{алк}}}$$

4. Меркурометрическое титрование

Основано на реакции осаждения галоидов одновалентной ртутью.



Раздаточный материал

Ключевые фразы лекции 27.

1. Аргентометрическое титрование – титрование галогенидов металлов нитратом серебра.
2. Метод Гей – Люссака – безиндикаторный аргентометрический метод титрования галогенидов, в котором точку эквивалентности устанавливают по просветлению раствора над осадком, тогда как до и после точки эквивалентности раствор над осадком будет мутным из-за образования коллоидных частиц.
3. Метод Мора – аргентометрическое титрование галогенидов нитратом серебра с применением осадительного индикатора хромата калия, образующего с ионом серебра осадок кирпично-красного цвета.
4. Метод Фаянса – аргентометрическое титрование галогенидов нитратом серебра с применением адсорбционных индикаторов (эозин, флуоресцеин), адсорбирующиеся к мицелле осадка с изменением его цвета.
5. Метод Фольгарда – тиоцианатометрическое титрование нитрата серебра с применением металлохромного индикатора железо (III) аммонийных квасцов в азотнокислой среде.
6. Меркурометрия – титрование галогенидов нитратом одновалентной ртути до обесцвечивания цвета индикатора тиоцианата железа (III).

Вопросы для самоподготовки по лекции 27.

1. Общая сущность аргентометрических методов анализа.
2. Безиндикаторный аргентометрический метод титрования, применение, преимущества и недостатки метода.
3. Аргентометрический метод с применением осадительного индикатора, условия применения, расчёт оптимальной концентрации индикатора, преимущества и недостатки.
4. Аргентометрическое титрование с применением адсорбционных индикаторов.
5. Условия применения металлохромного индикатора в тиоцианатометрии.
6. Расчётные формулы процентного содержания серебра.
7. Меркурометрический способ количественного определения галоидов.