*Курская Государственная сельхоз Академия*

*Выполнила Лопина Елена*

*.*

***План***

*1.Сущность осадительного титрования.*

*2.Аргентометрическое титрование.*

*3.Тиоцианатометрическое титрование.*

*4. Применение осадительного титрования :*

*а) приготовление стандартизированного раствора нитрата серебра.*

*б) приготовление стандартизированного раствора тиоцианата аммония.*

*в) определение содержания хлора в образце по Фольгарду.*

*г) определение содержания трихлорацетата натрия в техническом препарате*

***1. Сущность осадительного титровани***

*Метод объединяет титриметрические определения, основанные на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. В этих целях пригодны только некоторые реакции, удовлетворя­ющие определенным условиям. Реакция должна протекать строго по уравнению и без побочных процессов. Образующийся осадок должен быть практически нерастворимым и выпадать достаточно-быстро, без образования пересыщенных растворов. К тому же не­обходимо иметь возможность определять конечную точку титрова­ния с помощью индикатора. Наконец, явления адсорбции (соосаждения) должны быть выражены при титровании настолько слабо,, чтобы результат определения не искажался.*

*Наименования отдельных методов осаждения происходят от на­званий применяемых растворов. Метод, использующий раствор нитрата серебра, называют аргентометрией. Этим методом опреде­ляют содержание ионов С1~ и Вг~ в нейтральных или слабощелоч­ных средах. Тиоцианатометрия основана на применении раствора тиоцианата аммония NH4SCN (или калия KSCN) и служит для оп­ределения следов С1- и Вг~, но уже в сильнощелочных и кислых растворах. Используют ее и для определения содержания серебра в рудах или сплавах.*

*Дорогостоящий аргентометрический метод определения галоге­нов постепенно вытесняется меркурометрическим. В последнем ис­пользуют раствор нитрата ртути (I) Hg2(NO3)2.*

*Рассмотрим более подробно аргентометрическое и тиоцианатометрическое титрование.*

***2. Аргентометрическое титрование*** *1*

*Метод основан на реакции осаждения ионов С1~ и Вг~ катионами серебра с образованием малорастворимых галогенидов: Cl-+Ag+=AgClb Br^- + Ag+= AgBr |*

*При этом используют раствор нитрата серебра. Если же анализируют вещество на содержание серебра, то пользуются раство­ром хлорида натрия (или калия).*

*Для понимания метода аргентометрии большое значение имеют кривые титрования. В качестве примера рассмотрим случай тит­рования 10,00 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия 0,1 н. раствором нитрита серебра (без учета изменения объема раствора).*

*До начала титрования концентрации хлорид-ионов в растворе равна общей концентрации хлорида натрия, т. е. 0,1 моль/л или [Cl-J^lO-1.*

*Обозначив отрицательный логарифм концентрации (или актив­ности) определяемых хлорид-ионов через рС1, можно написать:*

*р ci = — lg [C1-] = —lg lO-i = 1.*

*Когда к титруемому раствору хлорида натрия будет прибав­лено 9,00 мл раствора нитрата серебра и 90% хлорид-ионов будут осаждены, концентрация их в растворе уменьшится в 10 раз и ста­нет равна Ы0~2 моль/л, а рС1 будет равен 2. Поскольку же вели­чина nPAgci= IQ-10, концентрация ионов серебра при этом соста­вит:*

*[Ag+] = 10-ю/[С1-] = Ю-Ю/10-2 = 10-8 Моль/л, ИЛИ pAg= — lg[Ag+] = — IglO-s = 8.*

*Аналогичным образом вычисляют все остальные точки для по­строения кривой титрования. В точке эквивалентности pCl=pAg= = 5 (см. табл.).*

*Таблица . Изменение рС\ и pAg при титровании 10,00 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия 0,1 н. раствором нитрата серебра*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Прибавлено раствора AgNO3,*  *'«V. МЛ* | *[С1-]* | *[Ag+]* | *рС\* | *Ms* |
| *0* | *Ю-1* |  | *1* |  |
| *9,00 9,90* | *ю-2*  *ю-3* | *ю-8 ю-7* | *2 3* | *8*  *7* |
| *9,99 10,00 (точка экв.) 10,01* | *ю-4 ю-5 ю-6.* | *ю-6 ю-5 ю-\** | *4 5 6* | *6 5 4* |
| *10,10* | *ю-7* | *ю-3* | *7* | *Q* |
| *11,00 20,00* | *ю-8 ю-9* | *ю-2 ю-1* | *8 9* | *2* |

*Интервал скачка при аргентометрическом титровании зависит*

*от концентрации растворов и от значения произведения раствори­мости осадка. Чем меньше величина ПР получающегося в резуль­тате титрования соединения, тем шире интервал скачка на кривой титрования и тем легче фиксировать конечную точку титрования с помощью индикатора.*

*Наиболее распространено аргентометрическое определение хло­ра по методу Мора. Сущность его состоит в прямом титровании жидкости раствором нитрата серебра с индикатором хроматом ка­лия до побурения белого осадка.*

*Индикатор метода Мора — раствор К2СгО4 дает с нитратом се­ребра красный осадок хромата сереб­ра Ag2CrO4, но растворимость осадка (0,65-10~4Э/л) гораздо больше раство­римости хлорида серебра (1.25Х \_Х10~5 Э/л). Поэтому при титровании раствором нитрата серебра в присут­ствии хромата калия красный осадок хромата серебра появляется лишь пос­ле добавления избытка ионов Ag+, ког­да все хлорид-ионы уже осаждены. При этом всегда к анализируемой жидкости приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот.*

*Возможности применения аргенто­метрии довольно ограничены. Ее ис­пользуют только при титровании нейт­ральных или слабощелочных раство­ров (рН от 7 до 10). В кислой среде осадок хромата серебра растворяется.*

*В сильнощелочных растворах нитрат серебра разлагается с вы­делением нерастворимого оксида Ag2O. Метод непригоден и для анализа растворов, содержащих ион NH^", так как при этом обра­зуется с катионом Ag+ аммиачный комплекс [Ag(NH3h]+- Анализи­руемый раствор не должен содержать Ва2+, Sr2+, Pb2+, Bi2+ и дру­гих ионов, дающих осадки с хроматом калия. Тем не менее аргентометрия удобна при анализе бесцветных растворов, содержащих С1~ и Вг\_-ионы..*

*Растворы, содержащие Ag+, не выливают в раковину, а собирают в специальную склянку, так как серебро из них регенерируют.*

***3. Тиоцианатометрическое титрование.***

*Тиоцианатометрическое титрование основано на осаждении ионов Ag+ (или Hgl+ ) тиоцианатами:*

*Ag+ + SCN- = AgSCN|*

*Для определения необходим раствор NH4SCN (или KSCN). Опре­деляют Ag+ или Hgi+ прямым титрованием раствором тиоцианата.*

*Тиоцианатометрическое определение галогенов выполняют по так называемому методу Фольгарда. Суть его можно выразить схе­мами:*

*CI- + Ag+ (избыток) -\* AgCI + Ag+ (остаток), Ag+ (остаток) + SCN~-> AgSCN*

*Иначе говоря, к жидкости, содержащей С1~, приливают избы­ток титрованного раствора нитрата серебра. Затем остаток AgNO3 обратно оттитровывают раствором тиоцианата и вычисляют ре­зультат.*

*Индикатор метода Фольгарда — насыщенный раствор NH4Fe(SO4)2- 12H2O. Пока в титруемой жидкости имеются ионы Ag+, прибавляемые анионы SCN~ связываются с выделением осад­ка AgSCN, но не взаимодействуют с ионами Fe3+. Однако после точки эквивалентности малейший избыток NH4SCN (или KSCN) вызывает образование кроваво-красных ионов [Fe(SCN)]2+ и [Fe(SCN)2]+. Благодаря этому удается определить эквивалентную точку.*

*Тиоцианатометрические определения применяют чаще, чем аргентометрические. Присутствие кислот не мешает титрованию по методу Фольгарда и даже способствует получению более точных результатов, так как кислая среда подавляет гидролиз соли Fe\*\*. Метод позволяет определять ион С1~ не только в щелочах, но и в кислотах. Определению не мешает присутствие Ва2+, РЬ2+, Bi3+ и некоторых других ионов. Однако если в анализируемом растворе имеются окислители или соли ртути, то применение метода Фоль­гарда становится невозможным: окислители разрушают ион SCN-, а катион ртути осаждает его.*

*Щелочной исследуемый раствор нейтрализуют перед титровани­ем азотной кислотой, иначе ионы Fe3+, входящие в состав индика­тора, дадут осадок гидроксида железа (III).*

***4. Применение осадительного титрования***

***а) Приготовление стандартизированного раствора нитрата серебра***

*Первичными стандартами для стандартизации раствора нитрата серебра служат хлориды натрия или калия. Готовят стандартный раствор хлорида натрия и приблизительно 0,02 н. раствор нитрата серебра, стандартизируют второй раствор по первому.*

*Приготовление стандартного раствора хлорида натрия. Раствор хлорида натрия (или хлорида калия) приготовляют из химически чистой соли. Эквивалентная масса хлорида натрия равна его мо­лярной массе (58,45 г/моль). Теоретически для приготовления 0,1 л 0,02 н. раствора требуется 58,45-0,02-0,1 = 0,1169 г NaCl.*

*Возьмите на аналитических весах навеску приблизительно 0,12 г хлорида натрия, перенесите ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворите, доведите объем водой до метки, хорошо пере­мешайте. Вычислите титр и нормальную концентрацию исходного раствора хлорида натрия.*

*Приготовление 100 мл приблизительно 0,02 н. раствора нитрата серебра. Нитрат серебра является дефицитным реактивом, и обыч­но растворы его имеют концентрацию не выше 0,05 н. Для данной работы вполне пригоден 0,02 н. раствор.*

*При аргентометрическом титровании эквивалентная масса AgN03 равна молярной массе, т. е. 169,9 г/моль. Поэтому 0,1 л 0,02 н. раствора должны содержать 169,9-0,02-0,1 = 0,3398 г AgNO3. Однако брать точно такую навеску не имеет смысла, так как про­дажный нитрат серебра всегда содержит примеси. Отвесьте на технохимических весах приблизительно 0,34 — 0,35 г нитрата серебра; цште навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, раствора в небольшом количестве воды и доведите объем водой хранить раствор в колбе, обернув ее черной бумагой и перелить в склянку темного стекла.. Стандартизация раствора нитрата сера по хлориду натрия.. Тщательно вымытую бюретку промойте раствором нитрата сереб­ра и подготовьте eg к титрованию. Пипетку ополосните раствором хлорида натрия и перенесите 10,00 мл раствора в коническую кол­бу. Прилейте 2 капли насыщенного раствора хромата калия и ос­торожно, по каплям, титруйте раствором нитрата серебра при пе­ремешивании. Добейтесь, чтобы переход желтой окраски смеси в красноватую произошел от одной избыточной капли нитрата сереб­ра. Повторив титрование 2 — 3 раза возьмите среднее из сходящихся отсчетов и вычислите нормальную концентрацию раствора нит­рата серебра*

*Допустим, что на титрование 10,00 мл 0,02097 н. раствора хло­рида натрия пошло в среднем 10,26 мл раствора нитрата серебра. Тогда*

*A^AgNOj. 10,26 = 0,02097. 10,00, ATAgNOs = 0, 02097- 10, 00/10, 26 = 0,02043.*

*Если предполагается определять содержание С1~ в образце, то вычисляют, кроме того, титр раствора нитрата серебра по хлору: Т ,- = 35, 46-0 ,02043/ 1000 = 0,0007244 г/мл,*

*'l*

*это означает, что 1 мл раствора нитрата серебра соответствует 0,0007244 г оттитрованного хлора.*

***б) Приготовление стандартизированного раствор тиоцианата аммония.***

*Раствор NH4SCN или KSCN с точно известным титром нельзя при­готовить растворением навески, так как эти соли очень гигроско­пичны. Поэтому готовят раствор с приблизительной нормальной .концентрацией и устанавливают ее по стандартизированному рас­твору нитрата серебра. Индикатором служит насыщенный раствор NH4Fe(SO4)2- 12Н2О. Чтобы предупредить гидролиз соли Fe, к са­мому индикатору и к анализируемому раствору прибавляют перед титрованием 6 н. азотную кислоту.*

*Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиоциа­ната аммония. Эквивалентная масса NH4SCN равна его молярной массе, т. е. 76,12 г/моль. Поэтому 0,1 л 0,05 н. раствора должны содержать 76,12.0,05-0,1=0,3806 г NH4SCN.*

*Возьмите на аналитических весах навеску около 0,3—0,4 г, пе­ренесите в колбу вместимостью 100 мл, растворите, доведите объ­ем раствора водой до метки и перемешайте.*

*Стандартизация раствора тиоцианата аммония по нитрату се­ребра. Подготовьте бюретку для титрования раствором NH4SCN. Ополосните пипетку раствором нитрата серебра и отмерьте 10,00мл его в коническую колбу. Добавьте 1 мл раствора NH4Fe(SO4)2 (индикатор) и 3 мл. 6 н. азотной кислоты. Медленно, при непрерыв­ном взбалтывании, приливайте из бюретки раствор NH4SCN. Титро­вание прекратите после появления коричнево-розовой окраски [Fe(SCN)]2+, не исчезающей при энергичном встряхивании.*

*Повторите титрование 2—3 раза, из сходящихся отсчетов возь­мите среднее и вычислите нормальную концентрацию NH4SCN.*

*Допустим, что на титрование 10,00 мл 0,02043 н. раствора ни­трата серебра пошло в среднем 4,10 мл раствора NH4SCN.*

***в) Определение содерания хлора в образце по Фольгарду***

*Галогены по Фольгарду определяют обратным титрованием остат­ка нитрата серебра раствором NH4SCN. Однако точное титрование возможно здесь лишь при условии, что будут приняты меры, пред­отвращающие (или замедляющие) реакцию между хлоридом се­ребра и избытком тиоцианата железа:*

*3AgCI + Fe (SCN)3 = SAgSCNJ + FeCl3*

*при которой появляющаяся сначала окраска постепенно исчезает. Лучше всего отфильтровать осадок AgCl перед титрованием избытка нитрата серебра раствором NH4SCN. Но иногда вместо этого к раствору добавляют какую-нибудь органическую жидкость, не смешивают с водой и как бы изолирующую осадокАрС1от избытка нитрата.*

*Метод определения. Возьмем пробирку раствором анализируемого вещества, содержащего хлорид натрия.Навеску вещества растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл и доведете объем раствора водой до метки (концентрация хлорида в растворе должна быть не более 0,05 н.).*

*Перенесите пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в ко­ническую колбу, добавьте 3 мл 6 н. азотной кислоты и прилейте из бюретки заведомый избыток раствора AgNO3, например 18,00 мл. Затем осадок хлорида серебра отфильтруйте. Оттитруйте оста­ток нитрата серебра раствором NH4SCN, как описано в предыду­щем параграфе. Повторив определение 2—3 раза, возьмите среднее. Если осадок хлорида серебра отфильтровали, то его следует про­мыть и присоединить промывные воды к фильтрату.*

*Допустим, что навеска образца составила 0,2254 г. К 10,00 мл анализируемого раствора добавили 18,00 мл 0,02043 н. раствора .нитрата серебра. На титрование избытка его пошло 5,78 мл •0,04982 н. раствора NH4SCN.*

*Прежде всего вычислим, какой объем 0,02043 н. раствора нитра­та серебра соответствует затраченным на титрование 5,78 мл 0,04982 н. раствора NH4SCN:*

*следовательно, на осаждение иона С1~ пошло 18,00 — 14,09 = 3,91 мл 0,2043 н. раствора нитрата серебра. Отсюда легко найти нормаль­ную концентрацию раствора хлорида натрия*

*.*

*Поскольку эквивалентная масса хлора равна 35,46 г/моль,\* об­щая масса хлора в навеске составляет:*

*772=0,007988-35,46-0,1 =0,02832 г.*

*Содержание хлора в массовых долях (%) составляет*

*0,2254 г С1— 100%*

*х= 0,02832-100/0,2254 = 12,56%.:*

*0,02832 > С1 — х%*

*По методу Фольгарда определяют также содержание ионов Вг~ и I-. При этом отфильтровывать осадки бромида или иодида се­ребра не требуется. Но нужно учитывать, что ион Fe3+ окисляет иодиды до свободного иода. Поэтому индикатор добавляют после осаждения всех ионов I- нитратом серебра.*

***г)Определение содержания трихлорацетата натрия| в техническом препарате (по хлору)***

*Технический трихлорацетат натрия (ТХА)—гербицид для тожения сорняков злаков. Он представляет собой кристаллическое вещество белого или светло-коричневого цвета, хорошо растворимое в воде.По Фольгарду сначала определяют массовую долю хлоридо органических соединений, а затем после разрушения хлора. По разности находят массовую долю (%) хлора трихлор-ацетата натрия.*

*.*

*Определение массовой доли ( % ) хлора неорганических соедине­ний. Точную навеску препарата 2—2,5 г поместите в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворите, доведите раствор водой до мет­ки, перемешайте. Перенесите пипеткой в коническую колбу 10 мл раствора и прилейте 5—10 мл концентрированной азотной кислоты.*

*262*

*Прибавьте из бюретки 5 или 10 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра и избыток его оттитруйте 0,05 н. раствором NH4SCN в присутствии NH4Fe(SO4)2 (индикатор).*

*Массовую долю (%) хлора (х) неорганических соединений вы­числите по формуле*

*( V — l/i) 0,001773-250*х*100*

*х = --------------------------------------------------*

*т 10*

*где V — объем точно 0,05 н. раствора AgNO3, взятый для анализа; Vi — объем точно 0,05 н. раствора NH4SCN, пошедший на титро­вание избытка AgNO3; т — навеска трихлорацетата натрия; 0,001773 — масса хлора, отвечающая 1 мл 0,05 н. раствора AgNO. Определение массовой доли (% ) общего хлора. В коническую колбу возьмите 10 мл приготовленного ранее раствора, прилейте 10 мл раствора с массовой долей NaOH 30% и 50 мл воды. Соеди­ните колбу с обратным шариковым холодильником и кипятите со­держимое ее в течение 2 ч. Дайте жидкости остыть, промойте хо­лодильник водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Прибавь­те к раствору 20 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и прилейте из бюретки 30 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра. Избыток ни­трата серебра оттитруйте 0,05 н. раствором NH4SCN в присутствии NH4Fe(SO4)2. Массовую долю (%) общего хлора (xi) вычислите по приведенной выше формуле. Массовую долю (%) трихлорацета­та натрия в препарате (х^) найдите по формуле*

*х2 = ( х1 — х) (185,5/106,5),*

*где 185,5 — молярная масса трихлорацетата натрия; 106,5 — масса хлора, содержащегося в молярной массе трихлорацетата натрия.*

*.*