

DOSAGE VOLUMETRIQUE PAR PRECIPITATION **(ARGENTIMETRIE)**

I. Considérations générales

I.1.Principe

Les titrages par précipitations permettent la détermination de la concentration d'une espèce en solution aqueuse en la faisant précipiter à l'aide d'une solution titrée. Bien qu'on connaisse beaucoup de réaction de ce genre, seules d'entre elles peuvent être utilisées dans l'analyse volumétrique. L'argentimétrie est un bon exemple d'illustration.

L'argentimétrie permet de doser en solution des anions dont les sels d'argent sont peu solubles, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent. La connaissance de la quantité des ions Ag^+ précipités permet de calculer la quantité de substance qui lui correspond présente dans l'échantillon.

II.2.Applications

Parmi les espèces utilisées en argentimétrie, on cite le groupe des halogénures et de pseudo halogénures : Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , et le groupe des anions : CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , qui donne des composés peu solubles en milieu neutre.

3. Conditions d'application

Il existe une série de conditions auxquelles doivent satisfaire des réactions à savoir :

1. Le précipité doit être pratiquement insoluble.
2. Il y a absence de phénomène de sursaturation.
3. Il y a absence de phénomène de coprécipitation.
4. Il y a possibilité de fixation du point d'équivalence lors du titrage.

II. Dosage en milieu neutre ou faiblement alcalin (Méthode de Mohr)

II.1.principe et condition opératoire

La méthode de Mohr s'opère de manière directe en présence d'ion chromate CrO_4^{2-} qui joue le rôle d'indicateur de fin de titrage. Le dosage est réalisé à pH compris entre 6-10. En effet à $\text{pH} < 6$, le chromate est soluble :



La concentration de l'ion chromate est diminuée est le produit de solubilité du chromate ne peut être dépassé. Dans ce cas, l'indicateur ne joue plus en son rôle puisque la substance est dosée avant même que le chromate d'argent ne s'est formé pour qu'il y ait un changement de coloration.

En revanche, si $\text{pH} > 10$, les ions Ag^+ qui constituent le réactif précipitent sous forme d'hydroxyde selon :



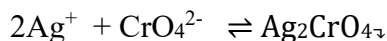
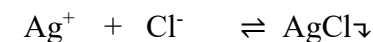
Dans ce cas, une quantité du réactif est consommée dans la réaction précédente, ce qui conduit à des erreurs par excès. Pour ces raisons, le pH de la prise doit être corrigé :

- Si l'échantillon est acide, on opère en présence de carbonate de sodium.
- Si l'échantillon est basique, on acidifie au préalable par CH_3COOH .

Cette méthode n'est pas utilisée pour les ions iodure à cause de l'interférence des colorations des composés formés au cours du dosage à savoir : Ag_2CrO_4 et AgI . De même les ions iodure et thiocyanate et à cause de la grande adsorption des ions chromate à la surface des précipités de iodure d'argent et thiocyanate d'argent, cette méthode n'est pas satisfaisante. L'échantillon ne doit pas contenir des ions gênantes : tels que les phosphates et les arsénates qui précipitent au même temps que les halogénures ainsi que les cations qui réagissent avec les chromates tels que : Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Ces ions sont éliminés au préalable sous forme de sulfate.

II.2.Réaction

Soit Cl^- à analyser :



Le dosage de Cl^- se fait par les nitrates d'argent en présence d'une petite quantité de chromate de potassium qui sert d'indicateur. A l'équivalence, les ions chromate se combinent avec les ions d'argent pour former les chromates d'argent, de couleur rouge et de faible solubilité.

C'est un cas de précipitation fractionnée, les deux sels étant AgCl ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$) et le chromate d'argent ($K_s = 1,7 \cdot 10^{-12}$).des deux sels, le chlorure d'argent est le moins soluble, il va d'abord précipiter ; dès qu'à son tour le chromate d'argent précipite.

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{s \text{ AgCl}} = K_{s1} = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s \text{ Ag}_2\text{CrO}_4} = K_{s2} = 1,7 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]} = \left(\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \right)^{1/2}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^{1/2}} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}^{1/2}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{(1,7 \cdot 10^{-12})^{1/2}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$$

Au point d'équivalence, on a $[\text{Cl}^-] = K_{s1}^{1/2} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{M}$, si le chromate d'argent précipite à cette concentration en ion chlorure, on a :

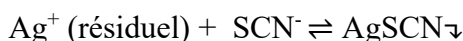
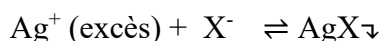
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{9,2 \cdot 10^{-5}} \right)^2 = \left(\frac{[1,09 \cdot 10^{-5}]}{9,2 \cdot 10^{-5}} \right)^2 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

C'est la concentration des ions chromate pour avoir un virage parfait.

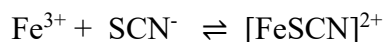
- Si $[\text{CrO}_4^{2-}] > 0,0014$, Ag_2CrO_4 précipite avant le point d'équivalence \Rightarrow une erreur par défaut.
- Si $[\text{CrO}_4^{2-}] < 0,0014$, Ag_2CrO_4 précipite après le point d'équivalence \Rightarrow une erreur par excès.

III. Dosage en milieu acide (Méthode de Charpentier-Volhard)

Cette technique indirecte est d'un emploi plus large. Elle repose sur un dosage en retour. La solution à doser est mise en présence d'une quantité connue et excédentaire d'ion Ag^+ , en milieu nitrique (HNO_3). L'excès de nitrate d'argent est dosé par une solution de titrée de thiocyanate d'ammonium ou de potassium. Les ions ferriques jouent le rôle d'indicateur de fin de titrage.



A la fin du titrage, la première goutte excédentaire de NH_4CN donne à la solution une coloration rouge-sang due à la formation du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$.



Est-ce que $[\text{FeSCN}]^{2+}$ formé peut fausser le titrage soit en empêchant la formation de AgSCN ou en le dissolvant suivant la réaction.



la réponse est non. En effet, la constante de formation de $[\text{FeSCN}]^{2+}$ est faible de ($K_f = 125$). Donc la constante d'équilibre de la réaction (1) est encore plus faible (K de l'ordre de 10^{-10}).

$$K = \frac{[\text{FeSCN}]^{2+}[\text{Ag}^+]}{[\text{AgSCN}][\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{FeSCN}]^{2+}[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1,45 \times 10^{-10}, k = K_f \times K_s$$

D'après la constante d'équilibre K , la réaction est très déplacée à gauche.

La méthode de dosage argentimétrique est appropriée pour le dosage des ions Br^- et I^- car AgBr ($K_s = 10^{-13}$) et AgI ($K_s = 10^{-16}$) sont moins solubles que AgSCN ($K_s = 1,16 \cdot 10^{-12}$).

La procédure de dosage des ions Cl^- est quelque peu plus compliquée car AgCl ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$) est plus soluble que AgSCN . De ce fait, la coloration obtenue au point d'équivalence disparaît rapidement par la suite de la réaction suivante :



La décoloration ne cessera qu'au moment où il s'établira un équilibre entre les deux phases solide (AgCl) et AgSCN) et la solution. L'équilibre s'installe au moment où la concentration d'Ag⁺ dans la solution correspond simultanément aux deux équations :

$$[Ag^+][Cl^-] = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+][SCN^-] = 1,16 \cdot 10^{-12}$$

En divisant membre à membre la première des ces équations par la deuxième :

$$\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{1,16 \cdot 10^{-12}} = 103$$

Par conséquent, pour que la décoloration cesse, il faut que la concentration de Cl⁻ qui se forment au cours de la réaction (2) dépasse celle des ions SCN⁻ de 103 fois.

Pour diminuer de l'influence de cette réaction :

- Ajouter une substance organique (1 ou 2 ml de nitrobenzène) qui sera adsorbée à la surface du précipité d'AgCl. Il se forme alors une couche protectrice, ce qui ralentit considérablement la réaction de [FeSCN]²⁺ avec AgCl.
- On peut filtrer la solution et ainsi séparer le précipité de AgCl du reste de la solution pour pouvoir procéder au titrage de Ag⁺ en excès.

Le dosage doit être effectué à pH < 2. En effet à pH > 2, les ions Fe³⁺ risquent de précipiter sous forme d'hydroxyde Fe(OH)₃ et perdent leur activité d'indicateur. Cette méthode n'est pas appliquée au dosage des iodures et des cyanures sous certaines conditions évidentes. L'acidification de la prise d'essai par l'acide nitrique risque d'oxyder partiellement les ions I⁻ en iode I₂ qui échapperaient au dosage. De même les ions cyanures sont transformés en acide cyanhydrique volatil. Pour ces ions, on commet une erreur par défaut. Pour y remédier, on opère en milieu nitrique dilué et surtout en n'acidifie qu'après l'ajout d'AgNO₃, ce qui permet de protéger les ions I⁻ et CN⁻ de l'action oxydante de l'acide nitrique puisque ces ions sous trouvent déjà engagés sous forme de précipité stables et donc dissimulés.

IV. méthode d'adsorption (méthode de Paneth-Fajans)

VI.1 Principe

Cette méthode est basée sur le dosage argentométrique utilisant des indicateurs d'adsorption pour la mise en évidence du point d'équivalence. Cette adsorption ne s'est pas effectuée d'une manière aléatoire, mais elle se fait intervenir un phénomène de surface bien connu. Ce sont les ions (anions ou cations) qui donneraient les sels les moins solubles avec l'un des ions constitutifs du précipité qui sont les plus adsorbés. On opère en présence de dextrine ou de

gélose qui sont des colloïdes pour maintenir des surfaces aussi grandes que possible. Tous les dosages décrits par les méthodes précédentes peuvent être réalisés par cette méthode.

VI.2. Indicateurs de fin de réaction

Deux types d'indicateurs existe, selon que l'on dose X^- par Ag^+ ou l'inverse. Ces indicateurs ont des colorations à l'état libre qui diffèrent de celles lorsqu'ils sont adsorbés.

VI.2.1. Indicateurs anioniques : on utilise la fluorescéine et ces dérivés, la dichlorofluorescéine et la tétrabromofluorescéine (éosine) pour le dosage des anions par les cations. Ces trois indicateurs couvrent un domaine de pH de dosage allant de 1-9 selon l'acidité de l'espèce à titrer.

VI.2.2 Indicateurs cationiques : on utilise souvent la rhodamine qui est un bon indicateur des ions d'argent (Ag^+) par les halogénures (X^-)

VI.3. Titrages

Deux exemples permettront d'illustrer les points d'information présentés ci-dessus :

VI.3.1. Dosage de NaCl par $AgNO_3$ en présence de fluorescéine :

- ❖ **Avant l'équivalence**, la solution contient les ions Cl^- en excès, $AgCl$ qui s'est formé et l'indicateur. Les ions Cl^- forment une première couche de charge négative autour d' $AgCl$. Pour conserver la neutralité électrique, les contre ions Na^+ forment une seconde couche de charge positive et enfin une dernière couche est constituée des molécules neutres du solvant. La fluorescéine, colorant anionique et repoussée par le précipité et reste à l'état libre en solution. La coloration du milieu réactionnel est jaune. On a alors l'enchaînement des différentes couches : **$AgCl$) Cl^-) Na^+) H_2O + fluorescéine libre (jaune).**
- ❖ **Au point d'équivalence**, les Cl^- sont consommés, $AgCl$ est en présence de Na^+ . Dès que le point d'équivalence est dépassé, l'ajout d'un petit excès de Ag^+ forme la première couche chargée positivement autour des grains de précipité. L'indicateur anionique vient neutraliser les Ag^+ en formant la seconde couche de charge négative, ce qui donne à la solution une coloration rouge. La dernière couche est formée comme précédemment par les molécules d'eau. Le point d'équivalence correspond au virage de la couleur du jaune au rouge. La coloration rouge est celle de l'indicateur adsorbé. L'enchaînement des couches est schématisé : **$AgCl$) Ag^+) Fluorescéine adsorbé) H_2O .**

VI.3.2. Titrage de AgNO_3 par NaCl en présence de rhodamine

On peut appliquer un raisonnement similaire à l'exemple (1).

- ❖ **Avant l'équivalence**, ce sont les ions Ag^+ en excès qui forment la première couche, la deuxième couche formée par les ions nitrate réalise la neutralité. Le solvant constitue la dernière couche. A ce stade de dosage, l'indicateur se trouve à l'état libre **AgCl Ag^+ NO_3^- H_2O + rhodamine libre (jaune orange).**
- ❖ **Au-delà de l'équivalence**, les ions Cl^- forment la première couche, l'indicateur cationique réalise la neutralité électrique en formant la seconde couche. Le point d'équivalence est donné par le virage du jaune orange (indicateur libre) au rouge violet (indicateur adsorbé) **AgCl Cl^- + rhodamine adsorbé (rouge violet) H_2O .**

Cette méthode permet d'effectuer des titrages à des pH très acides, ce qui est un avantage par rapport aux deux techniques précédentes.