

Осадительное титрование

- Основы метода
- Кривые титрования
- Разновидности

Пискунова Марина Сергеевна
заведующий кафедрой общей химии ФГБОУ ВО
«ПИМУ» Минздрава России, к.х.н., доцент



В основе методов осаждения лежат реакции с образованием малорастворимых соединений.

Требования к реакциям:

1. Малая растворимость осадка (количественное осаждение)
2. Быстрое протекание реакции.
3. Минимальное соосаждение примесей.
4. Стехиометричность реакции.
5. Надежный индикатор для фиксации КТТ.



Считается, что в осадительном титровании с точностью 0,01% константа растворимости образующегося осадка должна быть меньше 10^{-8} .

Для повышения точности принимают $K_s < 10^{-10}$.

Точку эквивалентности определяют с помощью **индикаторов** или **аппаратурно** (электрохимические или оптические методы).



Наибольшее практическое применение среди методов осаждения нашли:

- **аргентометрия** (титрант – р-р AgNO_3)
- **роданидометрия** или **тиоцианатометрия** (титрант – р-р KCNS или NH_4CNS)
- **меркурометрия** (титрант – р-р $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$)
- **бариметрия** (титрант – р-р BaCl_2)
- **сульфатометрия** (титрант – р-р H_2SO_4)
- **гексацианоферратометрия** (титрант – р-р $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

Кривые титрования строятся в координатах $\text{pC} = f(V_T)$ или $\text{pC} = f(f)$.

Причем в ходе титрования можно следить за изменением концентрации либо **титранта**, либо **определяемого вещества**.



Расчет кривой осадительного титрования



Координаты $\text{pBr} = f(f)$ или $\text{pBr} = f(V(\text{AgNO}_3))$.

Без учета
разбавления

до начала тт-я

$$\text{pBr} = -\lg [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Br}^-] = C_{\text{исх}} (\text{KBr})$$

до т.э.

$$[\text{Br}^-]_{\text{ост}} = C_0 \cdot (1 - f)$$

$$\text{pBr} = -\lg [\text{Br}^-]$$

$$f = \frac{V_{\text{Т}} \cdot C_{\text{Т}}}{V_{\text{исх}} \cdot C_{\text{исх}}}$$



В т.э. $n \left(\frac{1}{1} \text{KBr} \right)_{\text{исх}} = n \left(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3 \right)_{\text{доб}}$ $K_s (\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$



$$[\text{Br}^-] = \sqrt{K_s (\text{AgBr})}$$

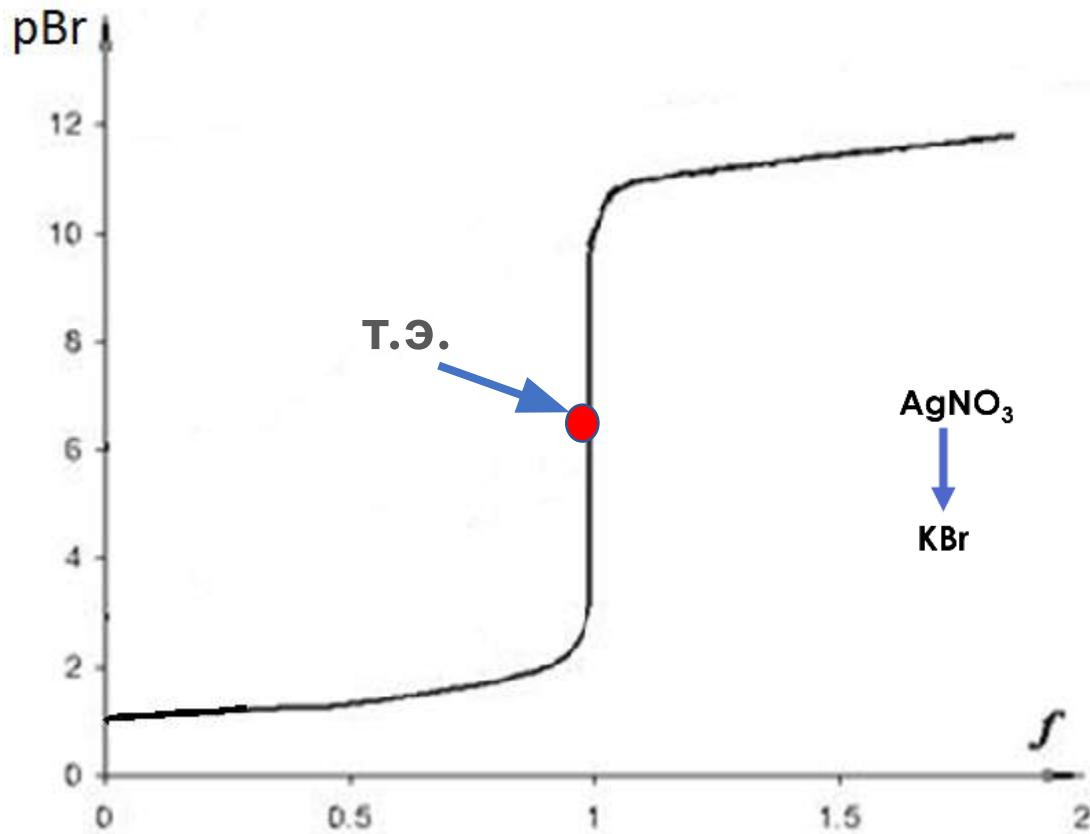
$$\text{pBr} = -\lg [\text{Br}^-]$$

после т.э. избыток титранта

$$[\text{Ag}^+]_{\text{изб}} = C_{\text{T}} \cdot (f - 1)$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_s (\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]_{\text{изб}}}$$

$$\text{pBr} = -\lg [\text{Br}^-]$$



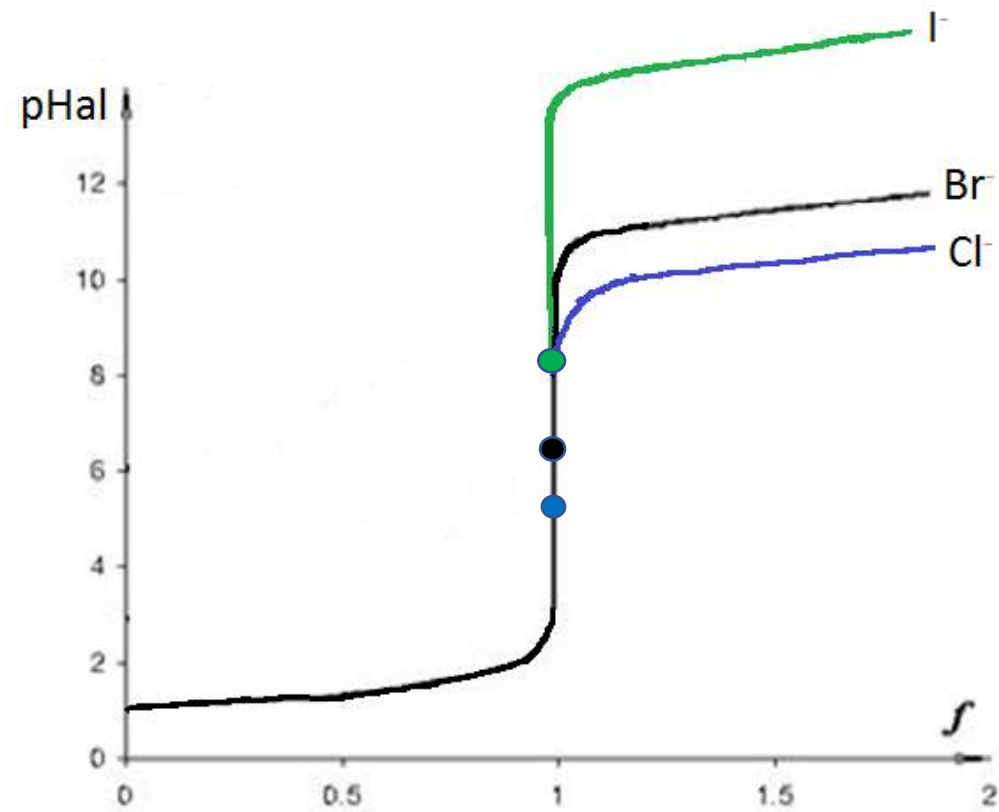
В т.э.
$$\begin{cases} [\text{Br}^-] = \sqrt{K_s(\text{AgBr})} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-13}} \\ [\text{Br}^-] = 7,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{pBr} = 6,15 \end{cases}$$

По кривым можно определить **пригодность титрования** и выбрать **подходящий индикатор**.

Скачок на кривой титрования зависит от **концентраций участников реакции** и от **величины K_s** .

С уменьшением концентрации скачок титрования **уменьшается**.

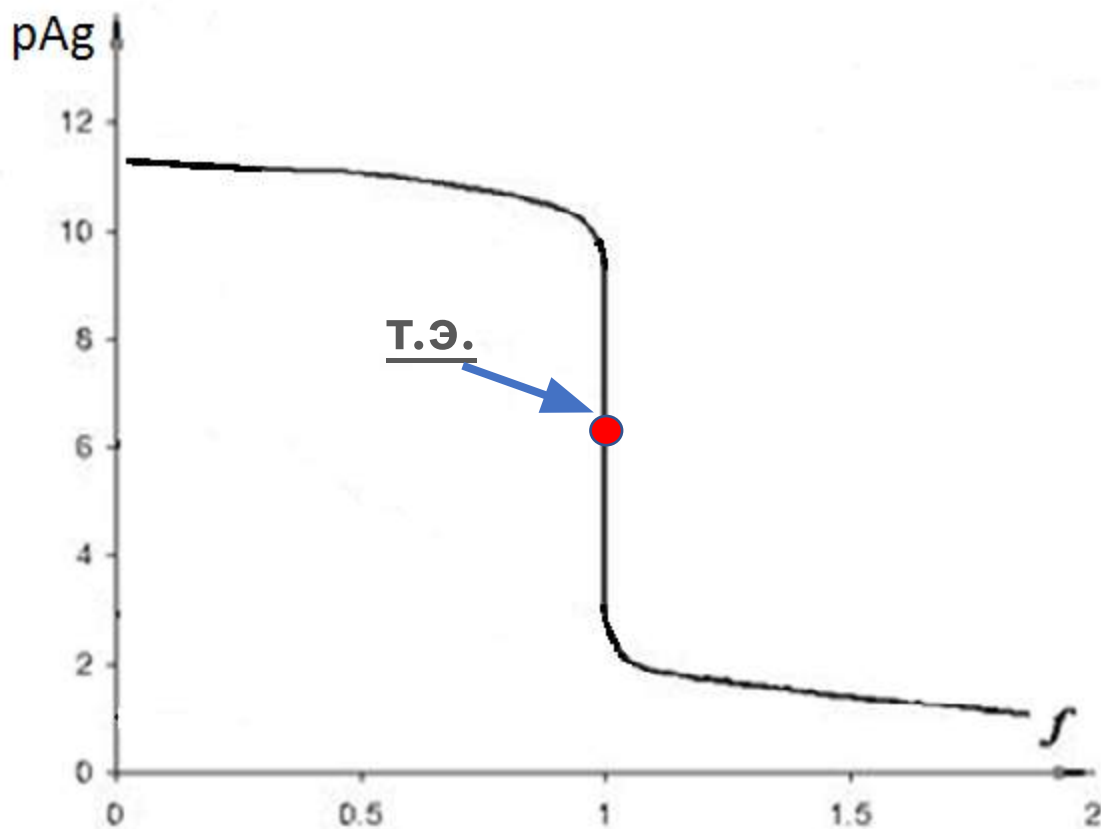
Но с уменьшением K_s осадка скачок титрования наоборот **увеличивается**.



$$K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s (\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

$$K_s (\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$



Кривая титрования в координатах $pAg = f(f)$ или $pAg = f(V(AgNO_3))$ рассчитывается аналогично.

И имеет вид **нисходящей s-образной кривой**.



Кроме титрования индивидуальных веществ возможно и раздельное титрование смеси.

Необходимым условием для этого является достаточное различие в константах растворимости образующихся осадков. $\Delta pK_s \geq 2 - 3$

Индикаторы осадительного титрования

- осадительные;
- металлохромные;
- адсорбционные.



Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки.

При их появлении титрование **заканчивают**.

Требования:

- осадок титранта с индикатором должен растворяться лучше, чем осадок титранта с определяемым веществом;
- осадок титранта с индикатором должен образовываться в пределах скачка титрования.

Пример осадительного индикатора – **K_2CrO_4** .



Металлохромные индикаторы

Образуют с титрантом вблизи ТЭ **цветной комплекс**.

Чтобы комплекс не образовывался раньше осадка, устойчивость комплекса должна быть **меньше** устойчивости осадка титранта с определяемым веществом.

Примеры металлохромных индикаторов:

- **соли Fe (III)** (в тиоцианатометрии);
- **роданид Fe (III)** (в меркурометрии);
- **нитхромазо** или **ортаниловый А** (в сульфатометрии).



Адсорбционные индикаторы ионизируются в растворах.

Ионы индикатора адсорбируются на осадке в ТЭ или вблизи её, изменяя при этом цвет раствора.

Примеры адсорбционных индикаторов:

- **эозин** и **флюоресцеин** (в аргентометрии);
- **дифенилкарбазон** (в меркурометрии).



Аргентометрия

Титрант – стандартный р-р AgNO_3 .

Рабочими растворами также считают р-ры NaCl , KCNS или NH_4CNS .

Эти растворы готовят из перекристаллизованных реактивов.

Р-р AgNO_3 требует хранения в темной стеклянной посуде.

Стандартизацию проводят по титрованному раствору NaCl .



Существует несколько вариантов **аргентометрии**:

- метод Гей-Люссака;
- метод Мора;
- метод Фольгарда;
- метод Фаянса.

Их называют
*способами
обнаружения
КТТ.*

Метод Гей-Люссака
называют ещё методом
равного помутнения.
Обладает высокой точностью.
Сейчас не используется.



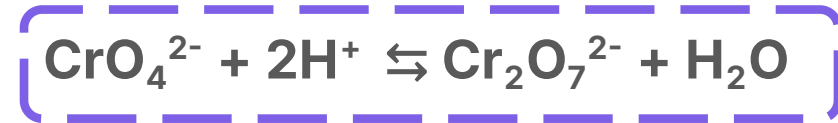
Метод Мора

предназначен для определения Cl^- и Br^- .

Индикатором служит 5%-й р-р K_2CrO_4 .

Титрование ведут от **желтого** цвета до **розового**.

Титрование проводят в слабокислой, нейтральной или слабощелочной среде $\text{pH} = 6 - 10,5$. В более кислой среде образуется **дихромат-ион**.



А дихромат серебра хорошо растворим.

В более щелочной среде может идти выпадение осадков:



Метод Мора **не применяется** для титрования I^- и CNS^- .

Их осадки способны адсорбировать хромат калия, поэтому окраска наблюдается гораздо раньше ТЭ.

Определению Cl^- и Br^- мешают катионы, осаждаемые хроматом; другие анионы, осаждаемые титрантом; NH_3 .



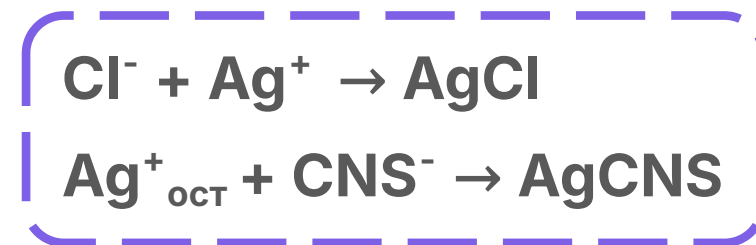
Метод Фольгарда обычно применяют для **обратного** титрования.

Т.е. к анализируемому раствору определяемого иона добавляют избыток стандартного р-ра **AgNO₃**.

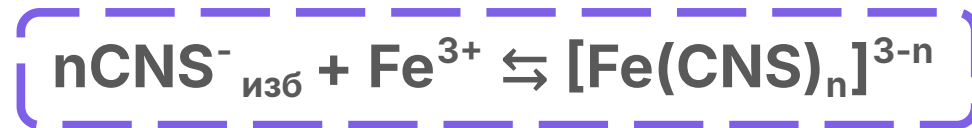
Непрореагировавший AgNO₃ оттитровывают через некоторое время стандартным р-ром **KCNS** или **NH₄CNS**.

Этим методом могут быть оттитрованы **Cl⁻, Br⁻, CN⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, CrO₄²⁻...**

Индикатором является р-р **FeCl₃**.



В ТЭ образуется **крово-красный** роданидный комплекс железа.



Титрование ведут до **оранжевой** окраски р-ра.

Достоинство этого метода – титрование **галогенидов в кислой среде**.



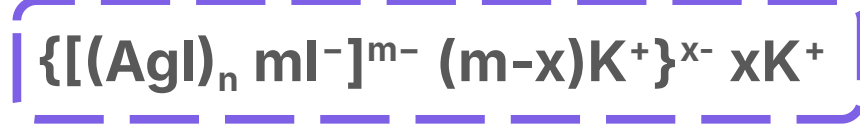
Метод Фаянса основан на титровании с адсорбционным индикатором.

Чаще всего этим методом определяют I^- , которые не определяются другими методами. Возможно определение Cl^- и Br^- .

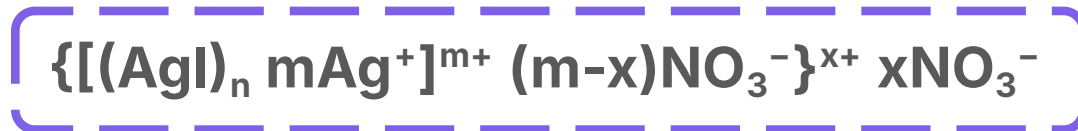
Осадки солей серебра обладают свойствами образования коллоидных частиц.

Например, определяют KI , титрант – $AgNO_3$.

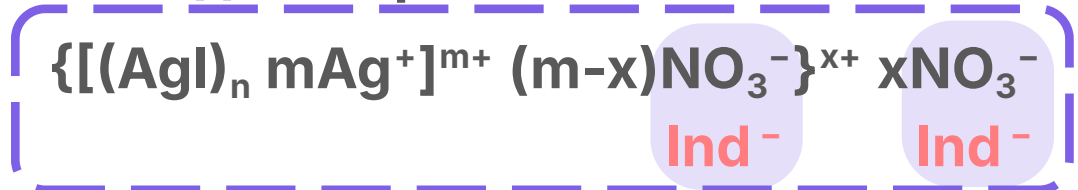
До ТЭ в р-ре находятся в избытке определяемые ионы I^- .



После ТЭ в р-ре находятся в избытке ионы титранта.



Адсорбционные индикаторы – слабые кислоты.

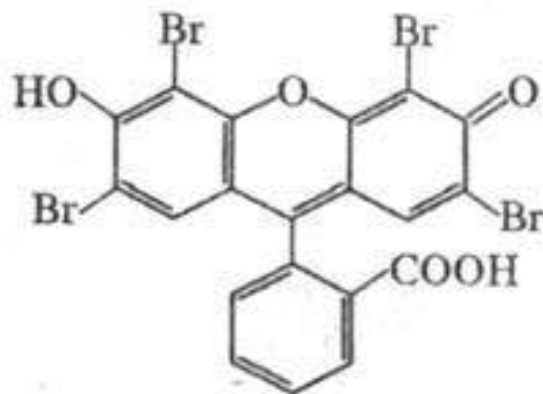


Состав мицеллы меняется и появляется характерное окрашивание.



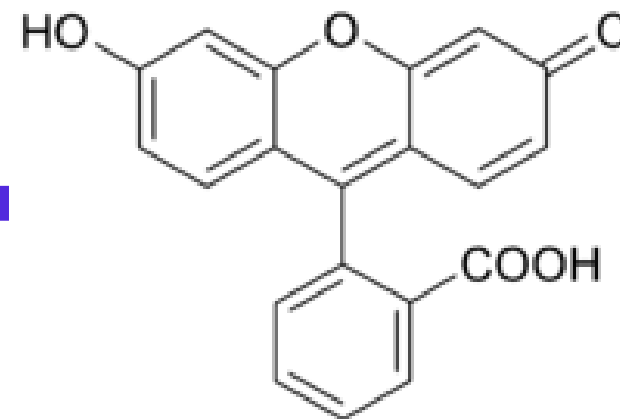
В методе Фаянса в качестве индикаторов используют

эозин



(окраска меняется от **желто-красной** до **красно-фиолетовой**)

флюоресцеин



(титруют от **желто-зеленой** до **ярко-розовой**)

Титрование проводят в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде.



Аргентометрию применяют для анализа:

- 1) таких фармацевтических препаратов, как **NaCl, NaBr, KBr, NaI, KI;**
- 2) спиртовых растворов **йода;**
- 3) **эфедрина гидрохлорида;**
- 4) **барбитуратов** — производные диоксопиримидина.
- 5) галогенопроизводных органических веществ (после перевода галогена в ионогенное состояние, например, нагреванием со щелочью) – **бромизовала, карбромала, бромкамфоры.**

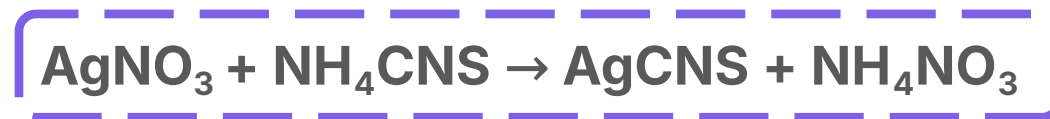
Тиоцианатометрия



Титрант – стандартный р-р **KCNS** или **NH₄CNS**.

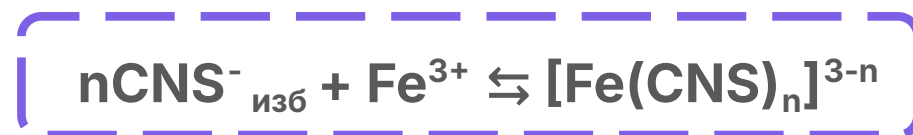
Предназначена для определения **солей серебра** (например, в фарма-цевтических препаратах протаргол, колларгол, в нитрате серебра).

Стандартизацию проводят по титрованному раствору **AgNO₃**.



Индикатором является насыщенный р-р железоаммонийных квасцов **(NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O**. Р-р подкисляют для подавления гидролиза.

Появление избытка титранта вызывает образование **кроваво-красного** комплексного иона.



Реакция **очень чувствительна**.

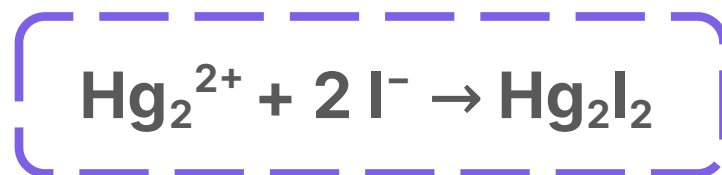
Титрование ведут в **кислой среде** (устойчивы комплексы железа).

Присутствие Ba²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ и др. **не мешает** определению.

Меркурометрия



Титрант – вторичный стандартный р-р $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.



Стандартизацию проводят по титрованному раствору NaCl или NaBr .

Этот метод **более чувствителен**, чем аргентометрия.

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10};$$

$$K_s (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18};$$

$$K_s (\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17};$$

$$K_s (\text{Hg}_2\text{I}_2) = 4,5 \cdot 10^{-29}$$

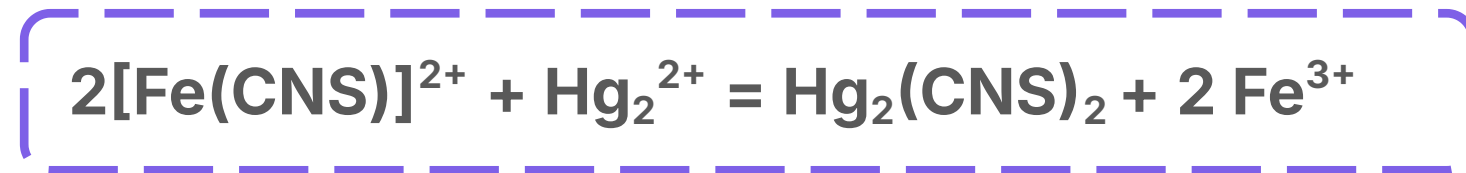


Индикаторы – роданид железа (III) и р-р дифенилкарбазона
роданид железа (III)

К анализируемому р-ру галогенида добавляют р-р **NH₄CNS** и насыщ. р-р **Fe(NO₃)₃**.



В избытке титранта комплекс **разрушается**.

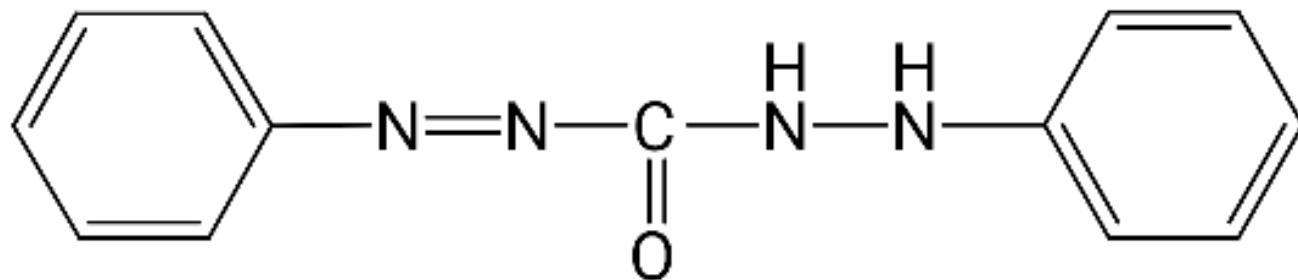


Происходит обесцвечивание р-ра.



Р-р дифенилкарбазона

Дифенилкарбазон можно отнести к **адсорбционным индикаторам**.
Используют 1-2%-й спиртовый р-р.



В ТЭ образуется осадок интенсивно **синего** или **сине-фиолетового** цвета.

Титрование ведут в **сильнокислой среде**.

Соли ртути – **ЯДОВИТЫ !!!**





Гексацианоферратометрия

Титрант – вторичный стандартный р-р $K_4[Fe(CN)_6]$.

Стандартизацию проводят по станд. р-ру $KMnO_4$ в сернокислой среде:



Индикатор при стандартизации - **метиловый фиолетовый**.

(изменение окраски от **желто-зеленой** до **красно-коричневой**)

Определяемые вещества: **катионы металлов**, а непрямым титрованием - **фосфаты-ионы**.



Определение проводят в **нейтральном** или **слабокислом** растворе.

Индикатор: дифениламин в присутствии небольшого кол-ва $K_3[Fe(CN)_6]$.
(изменение окраски из **сине-фиолетовой** до **салатовой**)



Сульфатометрия

Используют для количественного анализа **солей бария**.

Титрант – р-р H_2SO_4 .

Стандартизацию проводят по р-ру Na_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

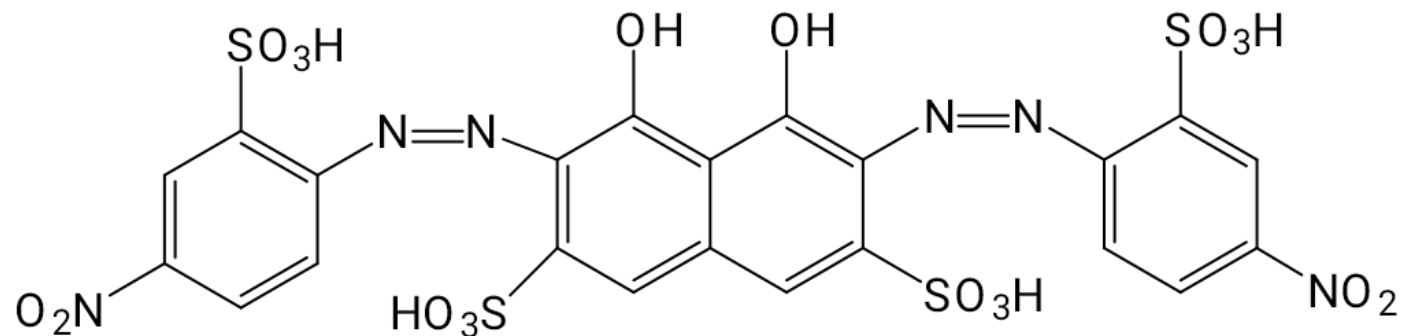
Обратный вариант – **бариметрия**.

Т.е. определение SO_4^{2-} титрованием раствором BaCl_2 .

Стандартизацию BaCl_2 проводят по стандартному р-ру H_2SO_4 .

Применяют металлохромные индикаторы – **нитхромазо, ортаниловый А**.

нитхромазо





Оба индикатора – кислоты H_2Ind . Используют спиртовые р-ры.
В свободном виде имеют розовый цвет.
В комплексном соединении с барием – фиолетовый цвет.

Переход окраски:

при титровании хлоридом бария от розовой до фиолетовой.
при титровании серной кислотой – наоборот.

Титрование ведут в кислой среде.

- Основы метода
- Кривые титрования
- Разновидности

ОСТАЛИСЬ ВОПРОСЫ?