

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Осадительное титрование

Осадительное титрование

Метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.

1. Аргентометрия
2. Тиоцианатометрия
3. Меркурометрия
4. Ферроцианометрия
5. Сульфатометрия

Требования к реакциям

1. Определяемое вещество должно хорошо растворимо в воде и содержать ион, образующий с титрантом малорастворимое соединение
2. Реакция осаждения должна протекать стехиометрично
3. Не должно протекать побочных реакций
4. Реакция должна протекать практически до конца

$PR < 10^{-8}$ для бинарного осадка BA ,

$PR < 4 \cdot 10^{-12}$ для осадков типа B_2A или BA_2

Аргентометрия

Титрант – 0,1 или 0,05 моль/л раствор AgNO_3

Готовят раствор приблизительно нужной концентрации

Стандартизацию проводят по хлориду натрия (предварительно перекристаллизованный и высушенный до постоянной массы)

Аргентометрия

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

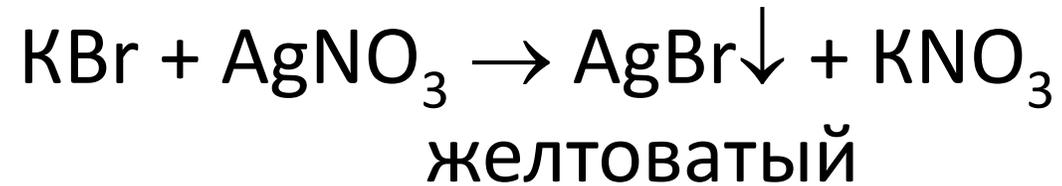
Метод Мора

Метод прямого титрования раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии индикатора – хромата калия (осадительный индикатор)

Используют для количественного определения хлоридов и бромидов (иодиды и роданиды определить нельзя)

Метод Мора

1. Количественное определение калия бромида



$$w(KBr) = \frac{V(AgNO_3) \cdot K \cdot T(AgNO_3 / KBr)}{a(KBr)} \cdot 100 (\%)$$

$$T(AgNO_3 / KBr) = \frac{C(AgNO_3) \cdot M(KBr)}{1000}$$

Осадительные индикаторы выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее.

В процессе титрования:

образуется желтоватый $\text{AgBr} \downarrow$

Ag_2CrO_4 до ТЭ не образуется, т.к.



При добавлении избыточной капли AgNO_3 образуется красный осадок Ag_2CrO_4

Метод Мора (Условия)

1. Титрование проводится в нейтральной или слабощелочной среде (pH=6,5-10,3), т.к.

В кислой среде Ag_2CrO_4 растворяется с образованием дихромат-ионов:



В щелочной среде образуется черный осадок



Метод Мора (условия)

2. Нельзя оттитровать I^- и SCN^- (происходит соосаждение хромата калия с осадками AgI и $AgSCN$)

3. Нельзя оттитровать соли алкалоидов и слабых азотистых оснований (новокаин, пиридоксида гидрохлорид, пилокарпина гидрохлорид и др.)

Метод Фаянса

Метод прямого титрования раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов (флуоресцеин, эозинат натрия, бромфеноловый синий)

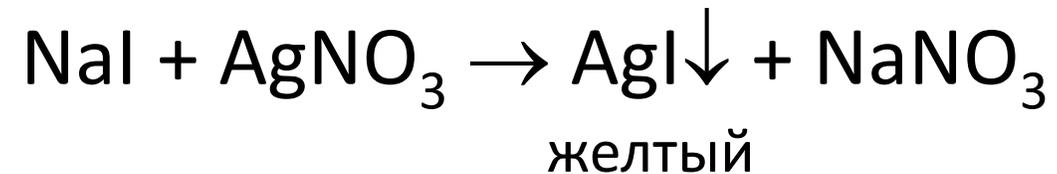
Можно определить Cl^- , Br^- , I^- и SCN^-

Адсорбционные индикаторы

индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в ТЭ или вблизи ее

Применение

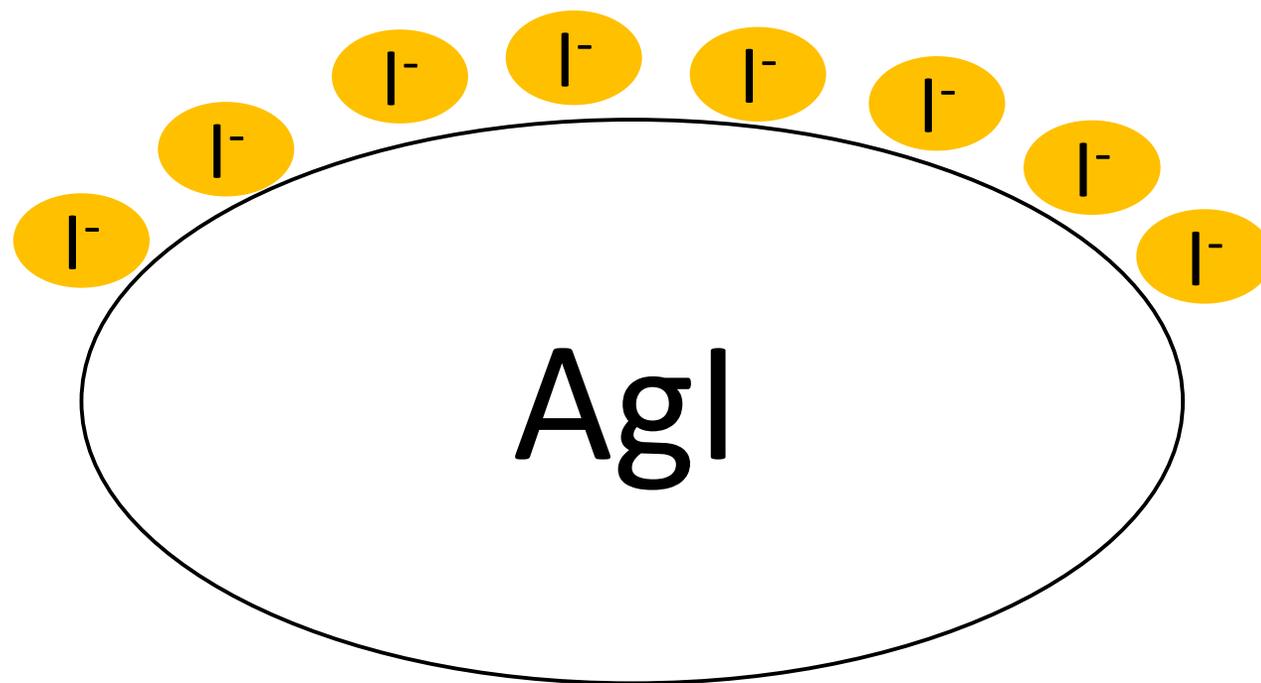
Количественное определение иодидов



Принцип действия адсорбционных индикаторов



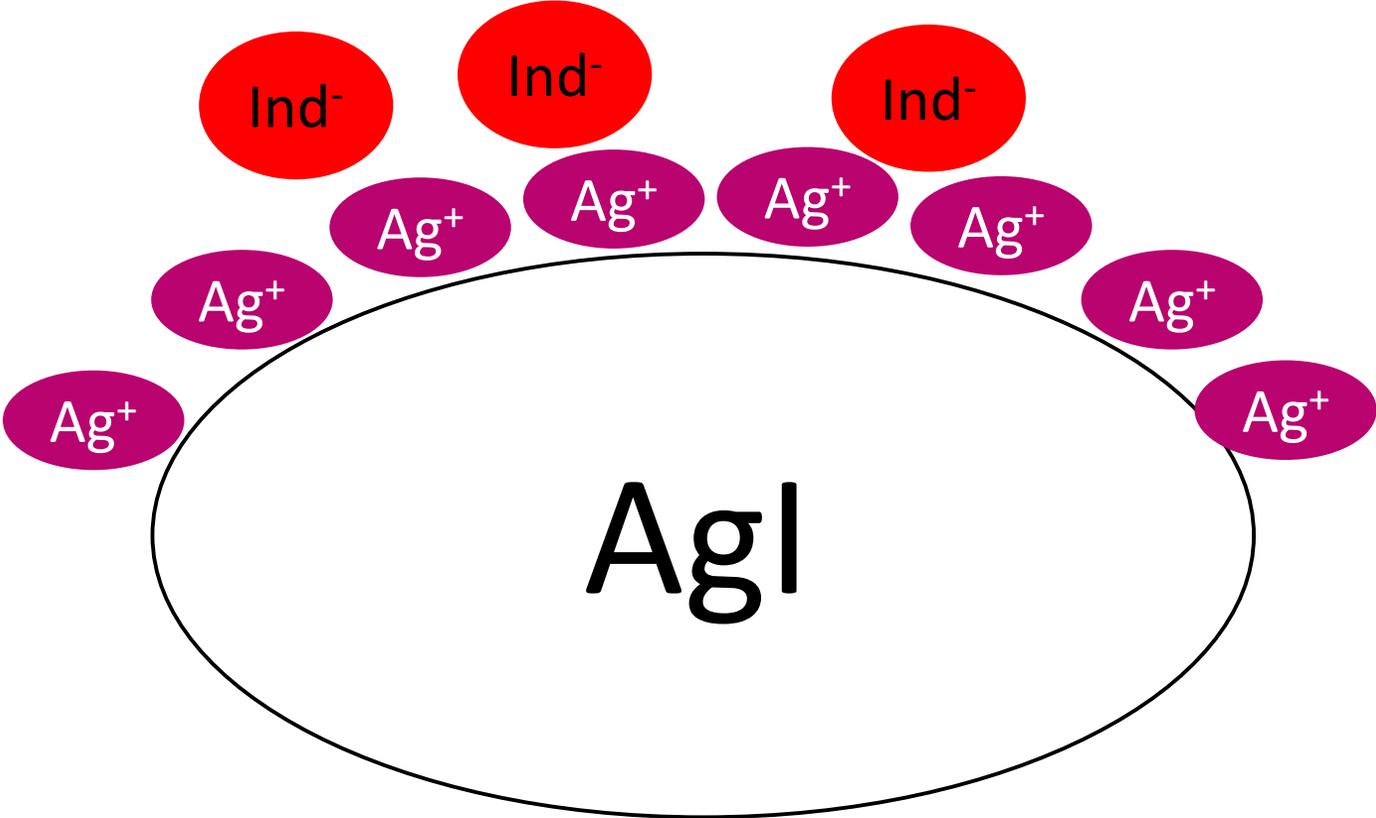
До ТЭ:

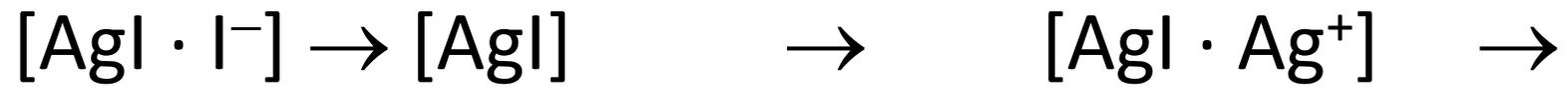


TƏ:

Agl

3a ТЭ:





→ цвет индикатора меняется

Условия применения адсорбционных индикаторов

1. Следует соблюдать оптимальный интервал изменения рН раствора
2. Индикатор не должен адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ионов
3. Нельзя проводить титрование при больших концентрациях реагентов и при повышенной ионной силе раствора

Метод Фольгарда

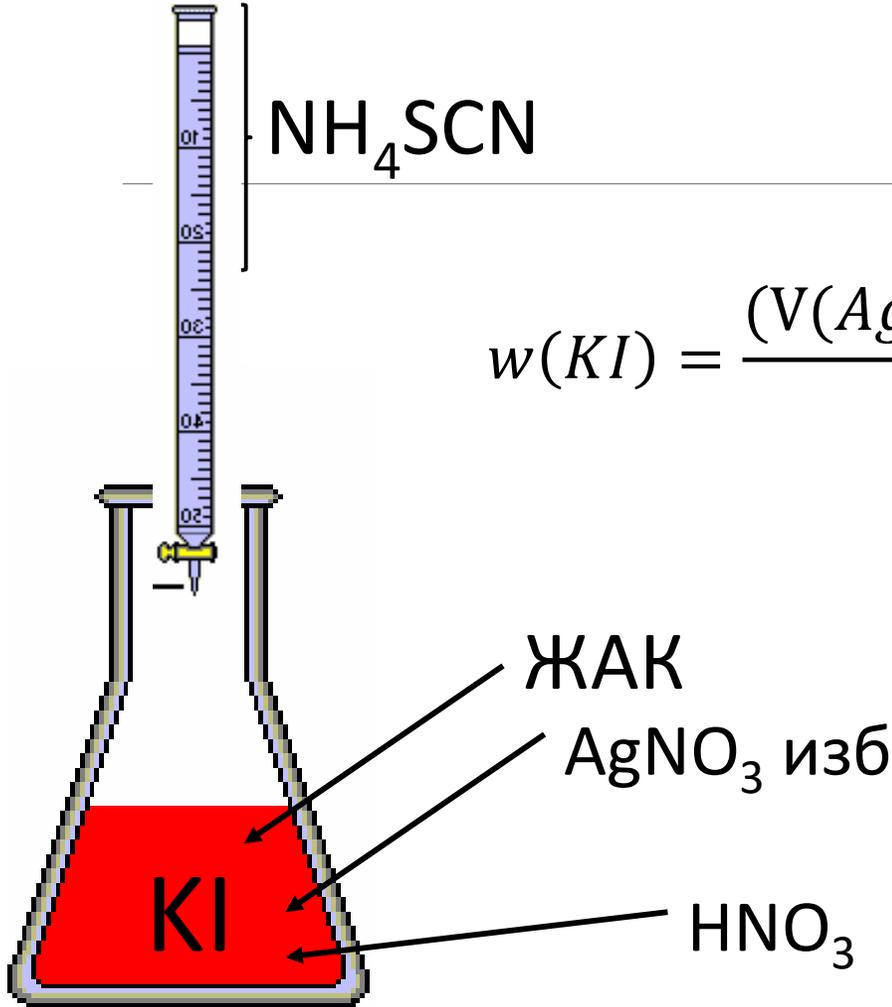
Метод обратного титрования.

Титранты – AgNO_3 и NH_4SCN

Среда – азотнокислая

Индикатор – железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
(сильнокислая среда подавляет гидролиз соли железа (III))

Определяют Cl^- , Br^- , I^-



NH₄SCN

$$w(KI) = \frac{(V(AgNO_3) \cdot K - V(NH_4SCN) \cdot K) \cdot T(NH_4SCN/KI)}{a(KI)} \cdot 100 (\%)$$

$$T(NH_4SCN/KI) = \frac{C(NH_4SCN) \cdot M(KI)}{1000}$$

Особенности определения хлоридов методом Фольгарда

т.к. $S_{AgCl} > S_{AgSCN}$

осадок $AgCl$ удаляют:

1. фильтрованием
2. добавлением хлороформа

Самостоятельно

1. Метод роданометрии (тиоцианометрии)
2. Метод меркурометрии

Учебник Харитонов Ю.А., ч.2., с. 261-263.

Кривые осадительного титрования

Кривые осадительного титрования

Зависимость концентрации определяемого вещества от количества добавленного титранта

Используют показатель концентрации (pC или pX)

Пример

Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 н раствора NaCl 0,1 н раствором AgNO₃ $ПР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$

$$pCl = -\lg [Cl^-]$$

Расчетные формулы в разные моменты титрования:

1) до начала титрования концентрация Cl^- равна концентрации NaCl :

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}}; \quad p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}};$$

2) до точки эквивалентности $[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}} (1 - f)$, где f – степень оттитровывания (показывает, какая часть анализируемого вещества оттитрована)

$$\text{Тогда } p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}} (1 - f)$$

Если оттитровано 30 %, то $f = 30 / 100 = 0,3$

$$50 \% \quad f = 50 / 100 = 0,5$$

$$90 \% \quad f = 90 / 100 = 0,9$$

3) в т.э. концентрацию вещества вычисляют из произведения растворимости осадка.

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}} \quad \text{pCl} = -\frac{1}{2} \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

4) за т.э. $[\text{Cl}^-]$ рассчитывают из ПР_{AgCl} , учитывая возрастание концентрации Ag^+ с помощью степени оттитрованности f :

$$[\text{Cl}^-] = \text{ПР} / [\text{Ag}^+] = \text{ПР} / C_{\text{AgCl}}(f - 1) \quad \text{pCl} = -\lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} + \lg C_{\text{AgCl}}(f - 1)$$

AgNO ₃ В %	f	1-f	[X ⁻]= =C(1-f)	pX	pCl
99	0,99	10 ⁻²	10 ⁻² C	2 - lg C	3
99,9	0,999	10 ⁻³	10 ⁻³ C	3 - lgC	4
т.э. 100	1	--	√ΠP	- ½ lg ΠP	4,87 ≈ 5
100,1	1,001	f - 1 10 ⁻³	ΠP/(10 ⁻³ C)	-lgΠP-3+lgC	10 ⁻⁴ = 6
101,0	1,01	10 ⁻²	ΠP/(10 ⁻² C)	-lgΠP-2+lgC	10 ⁻³ = 7

Скачок титрования

$$\Delta pX = \frac{pX_{100,1} - pX_{99,9} = -\lg PR - 3 + \lg C - 3 + \lg C = -\lg PR - 6 + 2\lg C}{}$$

Скачок титрования зависит от ПР и концентрации анализируемого вещества

Чем меньше ПР, тем больше ΔpX

Чем больше концентрация, тем больше ΔpX

Индикаторная ошибка осадительного титрования

$$X = \frac{n'(T)}{n(T)} \cdot 100\%$$

$n'(T)$ – избыточное количество титранта в конечной точке титрования

$n(T)$ – количество титранта в точке эквивалентности

$$X = \frac{C'(T)(V(X)+V(T))}{C(T) \cdot V(T)} \cdot 100\%$$

C'_T – концентрация титранта в конечной точке титрования

C_T – исходная концентрация титранта

V_T – объем титранта

V_X – объем анализируемого раствора

Пример

Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 10 мл 0,1 н раствора хлорида калия 0,1 н раствором нитрата серебра в присутствии индикатора 10^{-5} моль/л хромата калия

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12} \Rightarrow$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$X = \frac{3,3 \cdot 10^{-4} (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100\% = 0,66\%$$