

# 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  $\text{AgNO}_3$

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

---

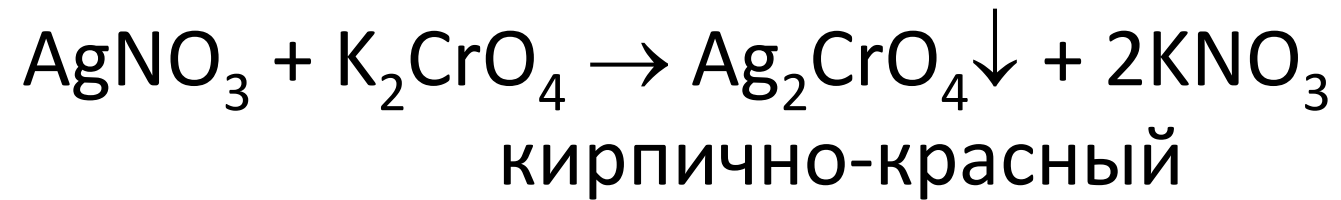
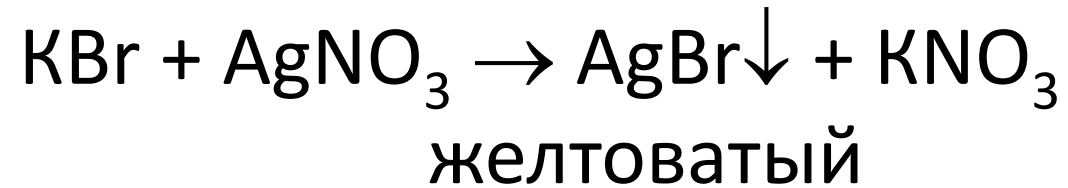
Метод прямого титрования раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии индикатора – хромата калия (осадительный индикатор)

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

# Метод Мора

---

## 1. Количественное определение калия бромида





---

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

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

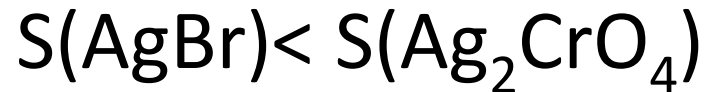
Осадительные индикаторы выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее.

---

В процессе титрования:

образуется желтоватый  $\text{AgBr} \downarrow$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  до ТЭ не образуется, т.к.



При добавлении избыточной капли  $\text{AgNO}_3$  образуется красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

# Метод Мора (Условия)

---

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

В кислой среде  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  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  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{Br}^-$  ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$

# Адсорбционные индикаторы

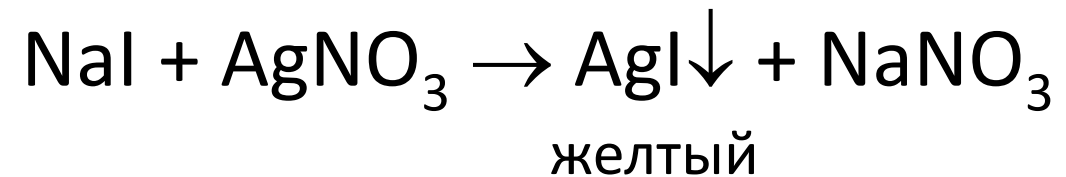
---

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

# Применение

---

## Количественное определение иодидов

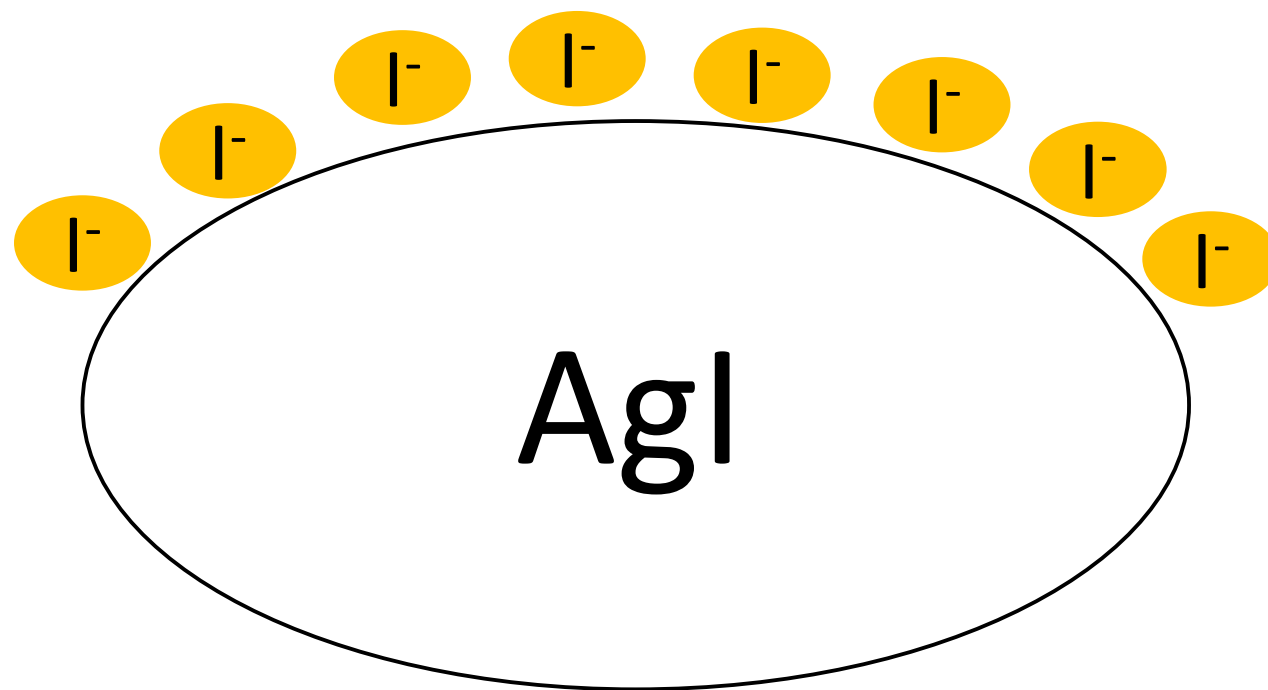


Принцип действия адсорбционных индикаторов



До ТЭ:

---





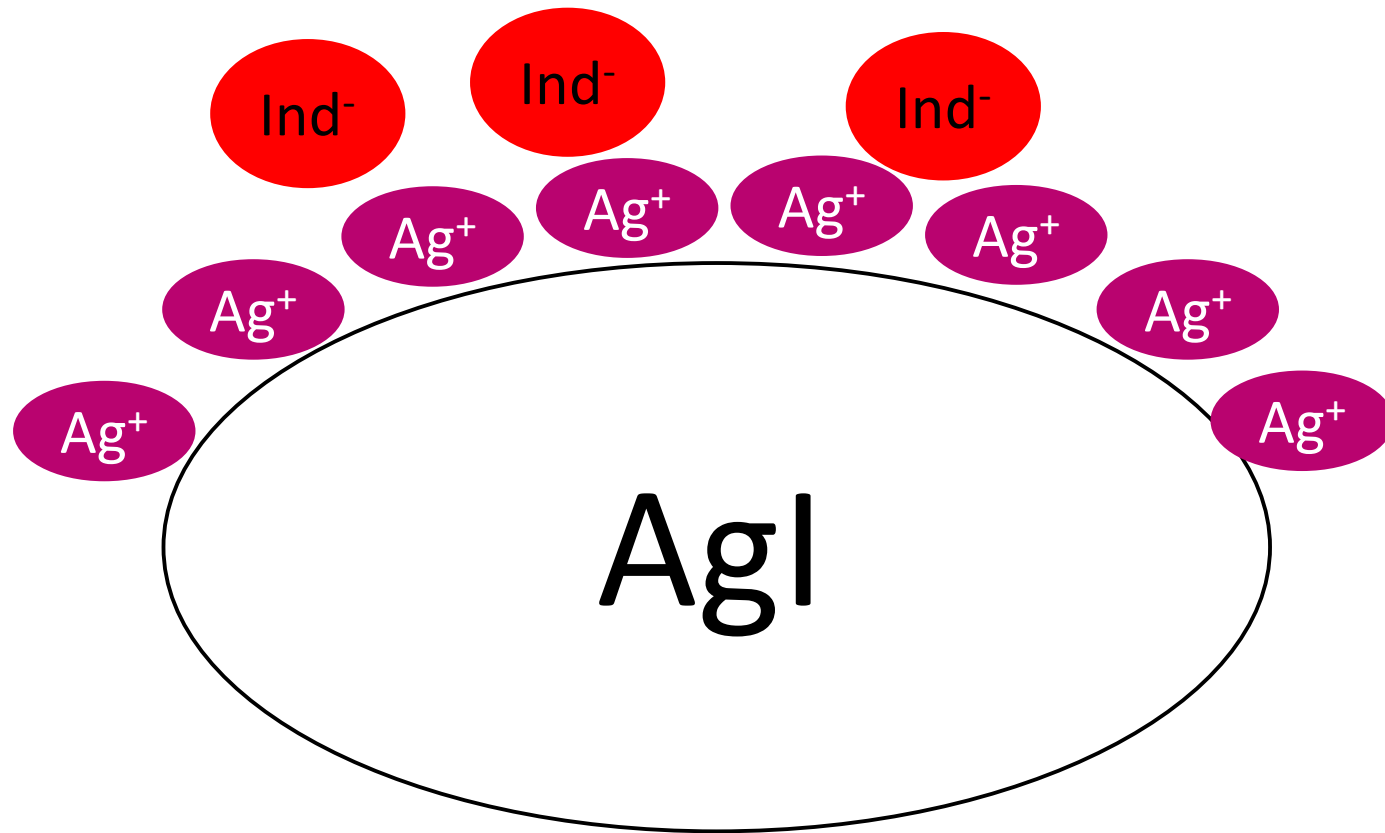
TƏ:

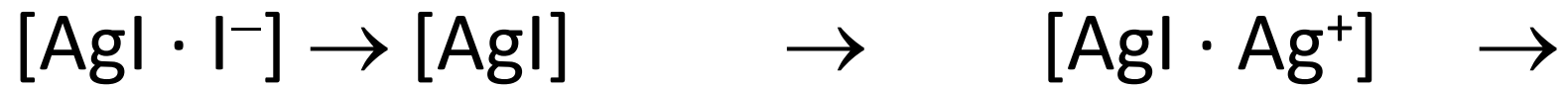
---

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

---

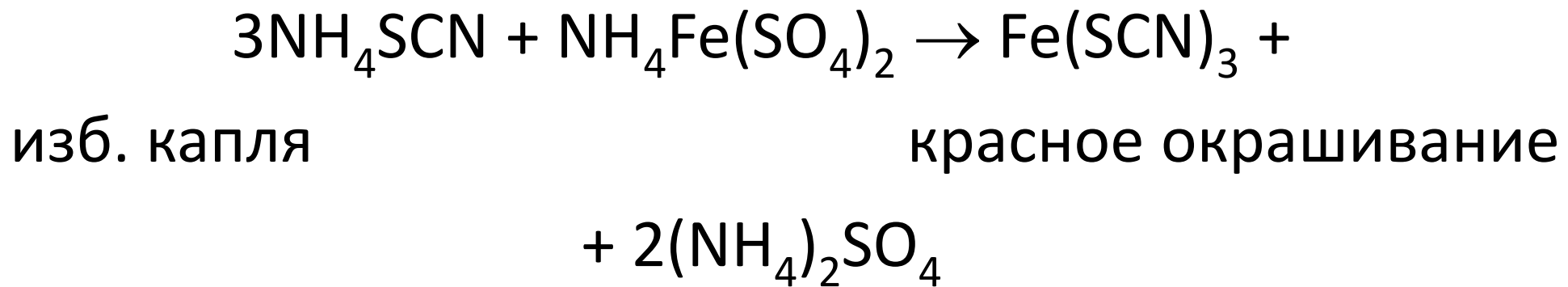
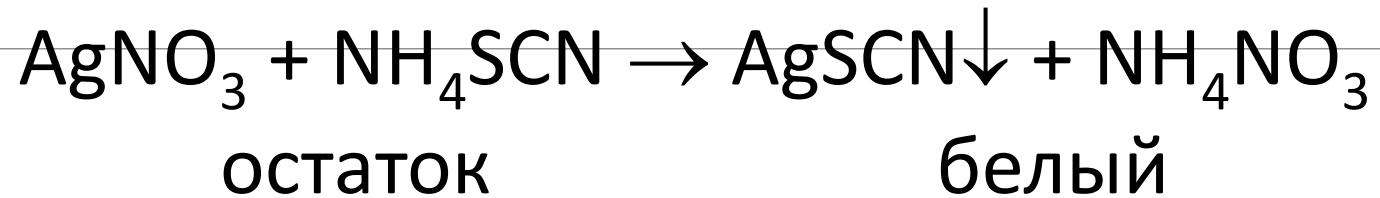
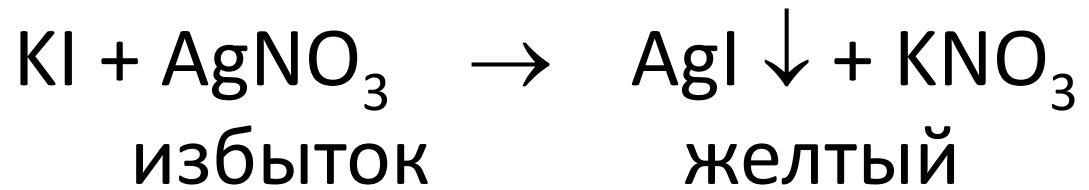
Метод обратного титрования.

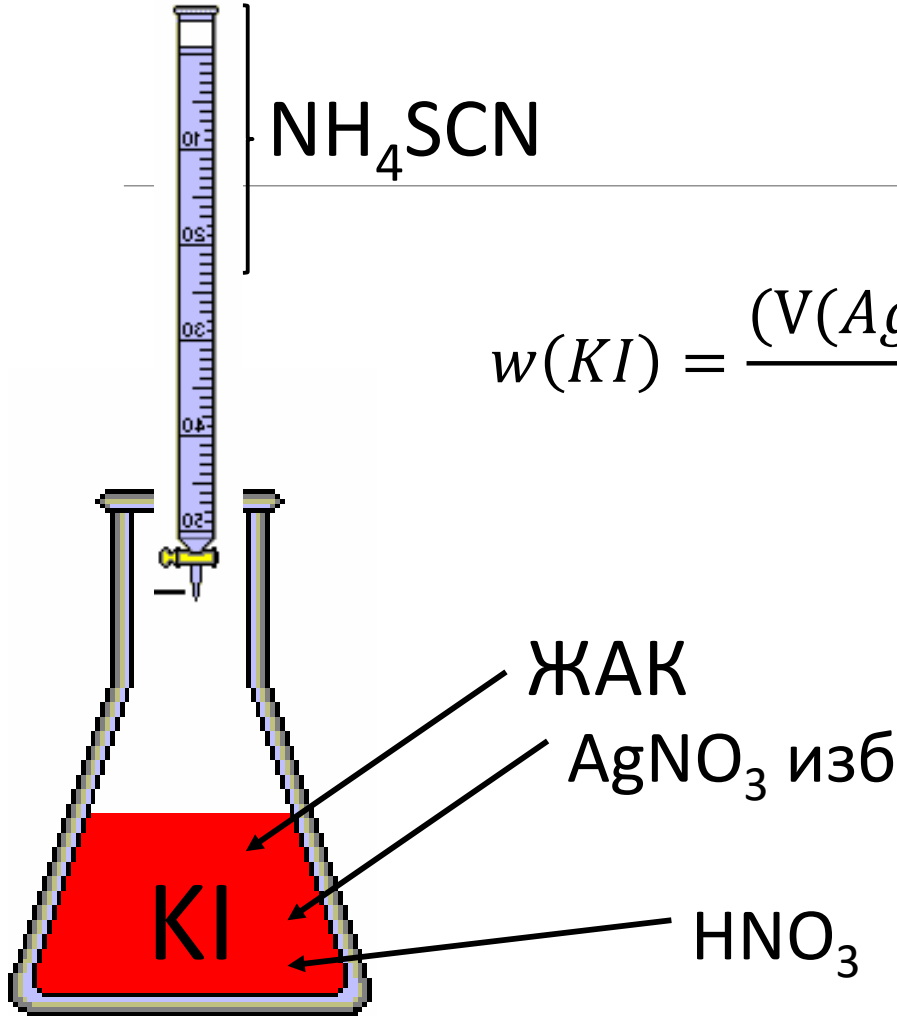
Титранты –  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$

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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$





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

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

# 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 AgNO<sub>3</sub> ПР<sub>AgCl</sub> = 1,8·10<sup>-10</sup>

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

Расчетные формулы в разные моменты титрования:

1) до начала титрования концентрация  $\text{Cl}^-$  равна концентрации  $\text{NaCl}$ :

---

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

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

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

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  $\text{ПР}_{\text{AgCl}}$ , учитывая возрастание концентрации  $\text{Ag}^+$  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 <sub>3</sub> В %	f	1-f	[X <sup>-</sup> ]= =C(1-f)	pX	pCl
99	0,99	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup> C	2 - lg C	3
99,9	0,999	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> C	3 - lgC	4
т.э. 100	1	--	√ΠP	- ½ lg ΠP	4,87 ≈ 5
100,1	1,001	f - 1 10 <sup>-3</sup>	ΠP/(10 <sup>-3</sup> C)	-lgΠP-3+lgC	10 <sup>-4</sup> = 6
101,0	1,01	10 <sup>-2</sup>	ΠP/(10 <sup>-2</sup> C)	-lgΠP-2+lgC	10 <sup>-3</sup> = 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  $\Delta pX$

Чем больше концентрация, тем больше  $\Delta pX$



# 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

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

---

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

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