





***ОСАДИТЕЛЬНОЕ
ТИТРОВАНИЕ***

В аналитической химии известно много реакций, которые сопровождаются образованием малорастворимых соединений. Из них в количественном анализе могут быть использованы только те, которые отвечают следующим требованиям:

Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором (титрантом) должна протекать в условиях, обеспечивающих образование осадка с минимальной растворимостью ($S \leq 10^{-5}$ моль/дм³).

Реакция образования осадка должна протекать быстро, количественно, стехиометрично. При этом не должно наблюдаться явление образования пересыщенных растворов.

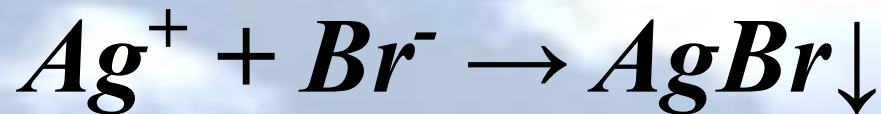
Должна быть возможность выбора индикатора для фиксирования конечной точки титрования.

Явления адсорбции и соосаждения не должны влиять на результаты определения.

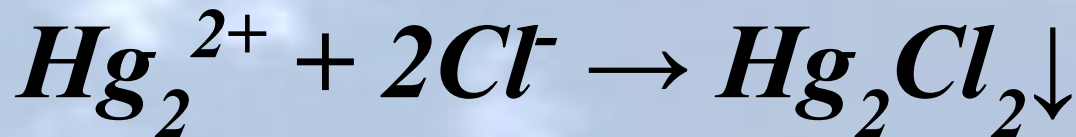
Осадительное титрование

Методы осаждения дают возможность количественно определять соединения, анионы которых образуют осадки с катионами:

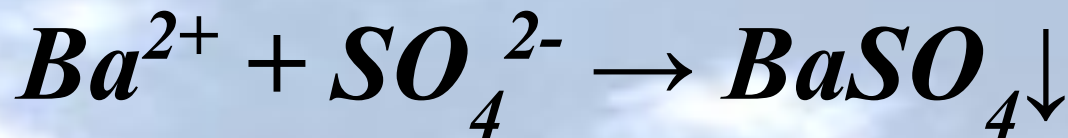
• серебра:



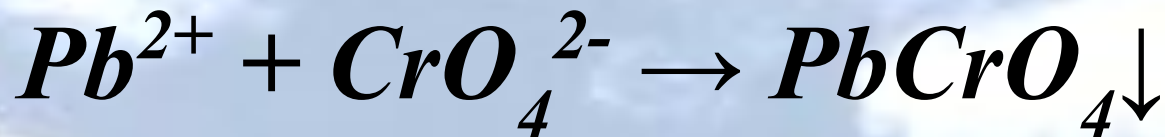
• ртути (I):



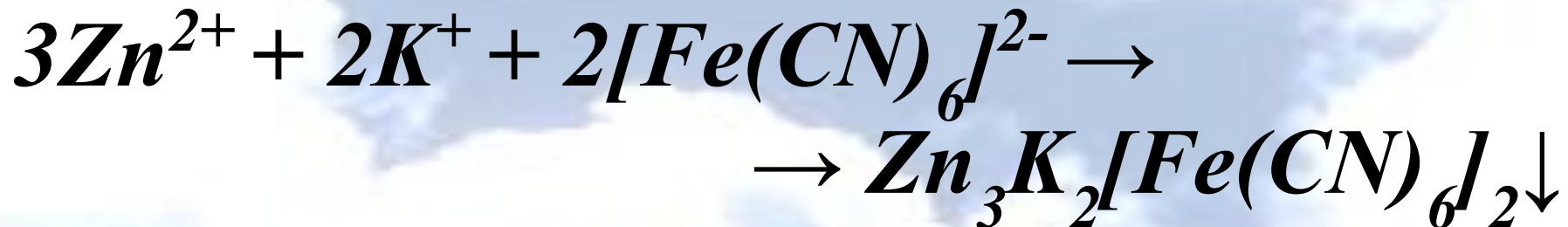
• бария:



• свинца:

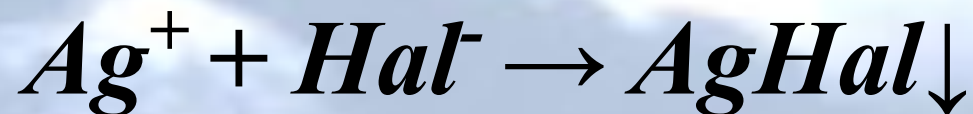


• цинка:

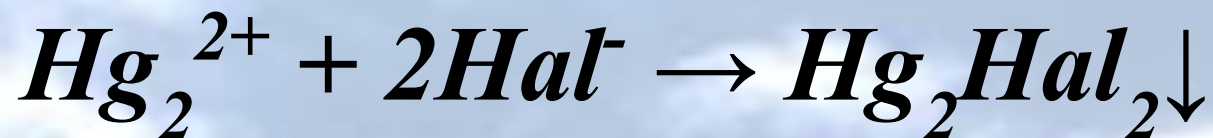


Осадительное титрование

Аргентометрия



Меркурометрия



Аргентометрический титриметрический метод анализа основан на применении в качестве осадителя стандартного раствора серебра нитрата:

При приготовлении вторичного стандартного раствора AgNO_3 рассчитанную навеску соли взвешивают на техно-химических весах, переносят через воронку в склянку из темного стекла, добавляют цилиндром необходимый объем дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Полученный вторичный стандартный раствор AgNO_3 стандартизуют по х. ч. стандартным веществам KCl или NaCl или по их растворам.

Разбавленные стандартные растворы AgNO_3 (0,05 М, 0,02 М, 0,01М) готовят последовательным разбавлением 0,1 М стандартного раствора AgNO_3 .

Концентрация стандартных растворов серебра нитрата изменяется при длительном хранении. Причиной нестойкости растворов серебра нитрата является их светочувствительность, поэтому эти растворы следует хранить в склянках из темного стекла или в посуде, обернутой черной бумагой или покрытой черным лаком, и в защищенном от света месте. Их концентрацию необходимо периодически проверять.

Способы определения конечной точки титрования

Безындикаторные способы

Хлорид-ионы определяют по так называемому методу равного помутнения.

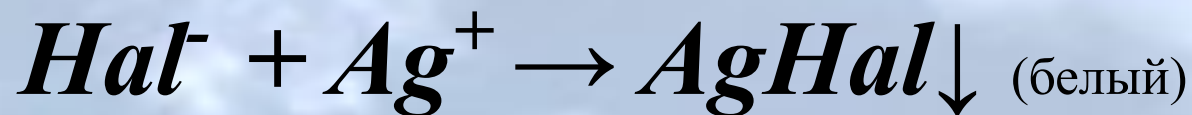
Бромид- и иодид-ионы определяют безындикаторным способом просветления.

Из современных безындикаторных методов в аргентометрии чаще всего применяется потенциометрическое определение точки эквивалентности с использованием серебряного или галогенид-селективных электродов.

Осадительное титрование

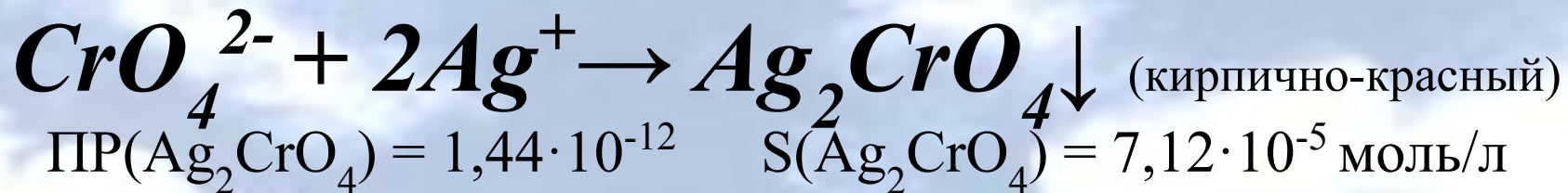
Аргентометрия

Метод Мора



$$PP(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$S(\text{AgCl}) = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$



$$PP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,44 \cdot 10^{-12}$$

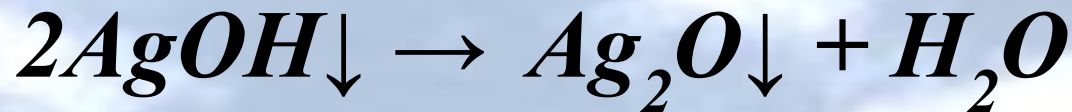
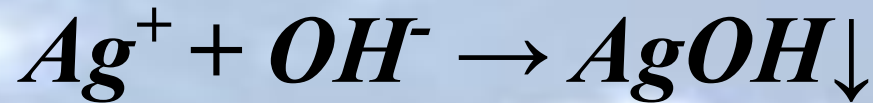
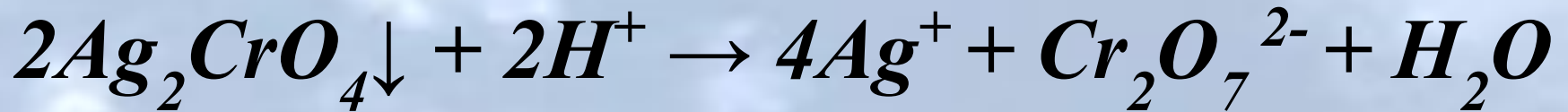
$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 7,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Осадительное титрование

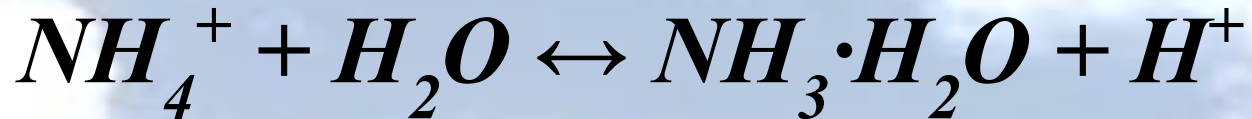
Аргентометрия

Метод Мора

• *Условия титрования:*



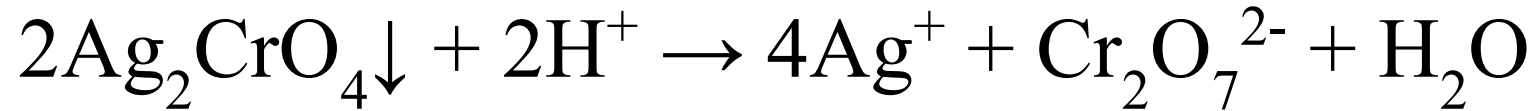
• *Возможности метода:*



Условия титрования по методу Мора

1. Титрование следует проводить в нейтральной или слабощелочной средах ($6,5 \leq \text{pH} \leq 10$). Метод нельзя применять в кислой и щелочной средах:

в кислой среде осадок Ag_2CrO_4 растворяется:

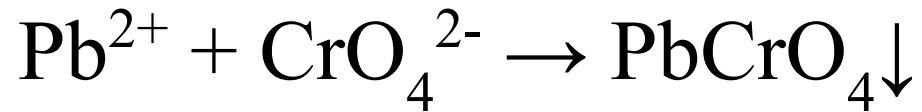


в щелочной среде разлагается титрант с образованием осадка Ag_2O :

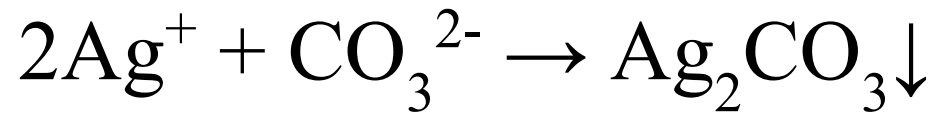


2. В растворе должны отсутствовать:

катионы (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} и др.) образующие с анионами индикатора осадки хроматов:



анионы (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} и др.) образующие осадки с ионами серебра:

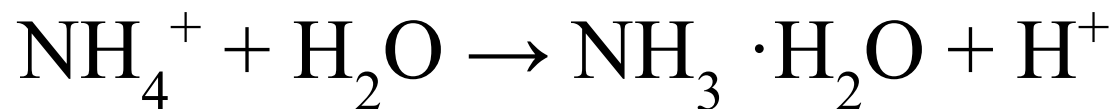


3. Вблизи конечной точки титрования раствор необходимо титровать медленно при энергичном перемешивании, чтобы уменьшить ошибку за счет адсорбции.

4. Нельзя титровать окрашенные растворы, так как они будут маскировать окраску Ag_2CrO_4 , что затруднит фиксирование конечной точки титрования.

Метод Мора применим для определения хлоридов и бромидов, в том числе фармацевтических препаратов в состав которых входят хлорид- и бромид-ионы .

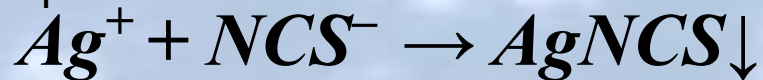
Метод Мора нельзя использовать для определения: иодид- и роданид-ионов из-за их сильной адсорбции на поверхности осадка; солей галоидоводородных кислот и слабых оснований, так как в результате гидролиза в их растворах кислая среда.



Осадительное титрование

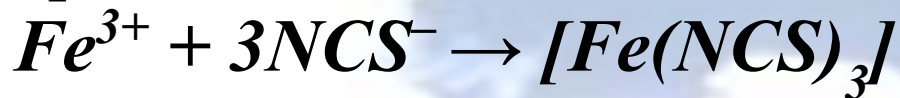
Аргентометрия

Метод Фольгарда основан на титровании раствора, содержащего ионы серебра стандартными растворами NH_4NCS или KNCS :



Индикатором в этом методе являются ионы Fe^{3+} .

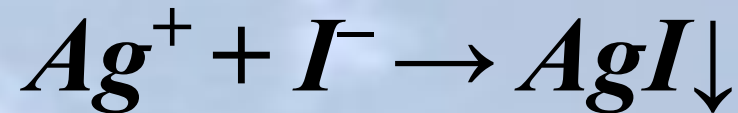
После осаждения ионов серебра в виде белого осадка $\text{AgNCS} \downarrow$ избыточная капля титранта реагирует с индикатором – раствором железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с образованием растворимого красного комплекса:



Осадительное титрование

Аргентометрия

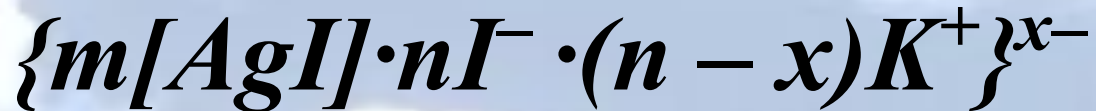
Метод Фаянса-Ходакова



• первичный адсорбционный слой:



• вторичный (внешний) адсорбционный слой:

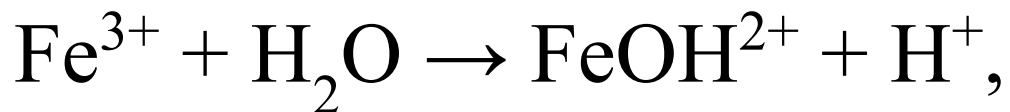


Приготовление раствора NH_4NCS

Аммония тиоцианат не является стандартным веществом так как соль гигроскопична. Поэтому из нее готовят раствор требуемой концентрации приблизительно 0,1М или 0,05 М, а затем его стандартизуют по стандартному веществу $AgNO_3$ или по его стандартному раствору.

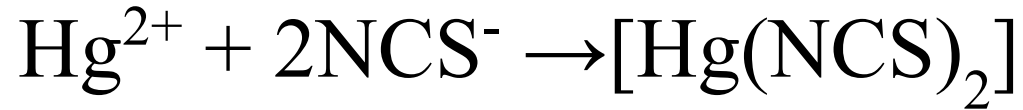
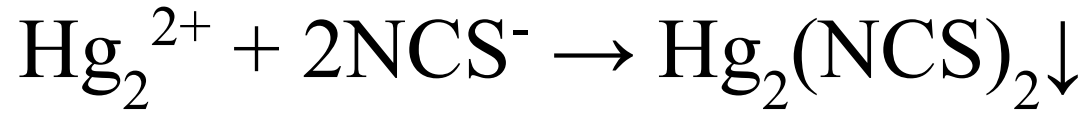
Условия титрования по методу Фольгарда:

Титрование следует выполнять в кислой среде для предотвращения гидролиза индикатора – ионов Fe^{3+} :



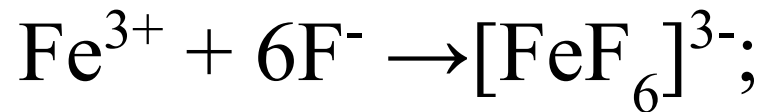
При титровании раствор необходимо энергично перемешивать для уменьшения ошибки за счет адсорбции ионов на поверхности осадка.

В анализируемом растворе должны отсутствовать:
соли ртути (I), (II), реагирующие с NCS^- -ионами:



окислители, окисляющие NCS^- -ионы (KBrO_3 ,
 KMnO_4 и др.);

анионы F^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др., образующие прочные
комплексы с индикатором:



Определение ионов Ag^+ по методу Фольгарда (прямое титрование)

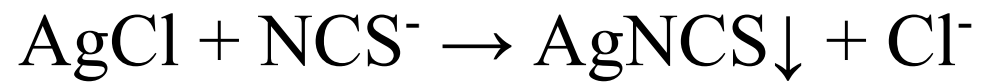
Концентрацию ионов серебра определяют прямым титрованием их стандартным раствором аммония тиоцианата (или калия тиоцианата) в присутствии ионов Fe^{3+} .

Определение анионов по методу Фольгарда (обратное титрование)

Для определения анионов используется обратное титрование. Суть определения: к анализируемому раствору прибавляют удвоенный минимальный точно отмеренный объем ($40,00 \text{ см}^3$ или $35,00 \text{ см}^3$) стандартного раствора серебра нитрата (I - титрант), который реагирует с определяемыми анионами, например, хлорид-ионами:

Не прореагировавший остаток серебра нитрата оттитровывают вторым стандартным раствором аммония тиоцианата в присутствии индикатора — ионов Fe^{3+}

При определении хлоридов возникает ошибка за счет нечеткого установления конечной точки титрования. Это связано с протеканием обменной реакции между осадком серебра хлорида и тиоцианат-ионами в растворе, так как осадок серебра тиоцианата менее растворим, чем $\downarrow\text{AgCl}$:



$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad \text{PP}_{\text{AgNCS}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Это приводит к значительному перерасходу титранта NH_4NCS и результаты определения будут завышены.

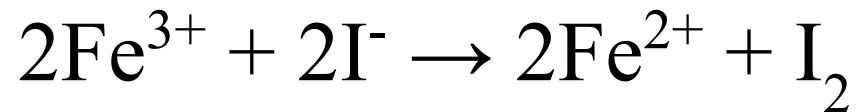
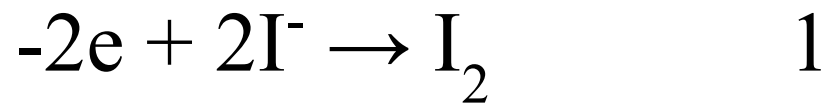
Для устранения этой методической ошибки осадок AgCl отфильтровывают и в полученном фильтрате определяют избыток серебра нитрата. Этот способ усложняет работу.

Чаще для устранения этой ошибки к анализируемому раствору прибавляют органический растворитель, не смешивающийся с водой (четырёххлористый углерод CCl_4 , бензол C_6H_6 и др.). Определение момента эквивалентности в присутствии органических растворителей происходит достаточно четко. Это обусловлено тем, что органические растворители покрывают поверхность осадка, изолируют его от раствора, поэтому реакция между осадком AgCl и NCS^- - ионами практически не протекает.

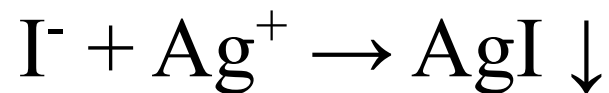
При определении бромидов ошибка подобного рода не возникает так как произведение растворимости AgBr меньше, чем серебра роданида

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,6 \cdot 10^{-13} < \text{ПР}_{\text{AgNCS}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

При определении иодидов по методу Фольгарда возникает ошибка за счет протекания окислительно-восстановительной реакции:



Эту ошибку исключают, прибавляя индикатор в конце титрования, только после того, как будет введен избыток AgNO_3 и иодид-ионы связаны в малорастворимое соединение $\text{AgI} \downarrow$:



По методу Фольгарда можно определять:

катионы Ag^+ – прямым титрованием;

анионы – Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- – обратным титрованием.

По сравнению с методом Мора метод Фольгарда имеет ряд преимуществ:

определение Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- выполняют в кислой среде;

катионы (Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.), мешающие определению анионов по методу Мора, не мешают их определению по методу Фольгарда.

Осадительное титрование

Аргентометрия

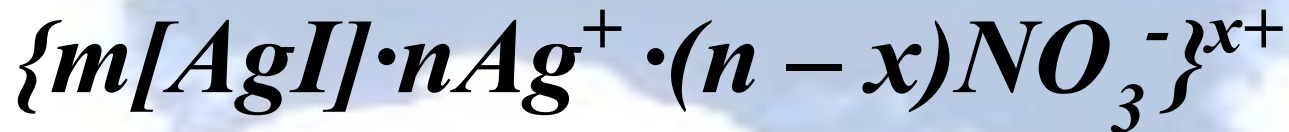
Метод Фаянса-Ходакова

Метод Фаянса-Ходакова основан на прямом титровании анионов (галогенидов, цианидов, тиоцианатов) стандартным раствором серебра нитрата в присутствии адсорбционных индикаторов.

• первичный адсорбционный слой:



• вторичный (внешний) адсорбционный слой:



Условия титрования по методу Фаянса-Ходакова

1. Титрование следует выполнять при определенном значении рН , так как это существенно влияет на ионизацию индикатора. Титрование с флуоресцеином необходимо проводить в нейтральной или слабощелочной среде (рН 7-10); в кислой среде ионизация флуоресцеина будет подавляться, при этом концентрация его анионов понизится настолько, что не сможет образовываться окрашенный адсорбционный слой. Дихлорфлуоресцеин - кислота более сильная, чем флуоресцеин, поэтому титрование можно проводить в слабокислой среде. Эозин – более сильная кислота, поэтому его можно применять, как индикатор, в кислой среде при рН = 2 и даже меньше.

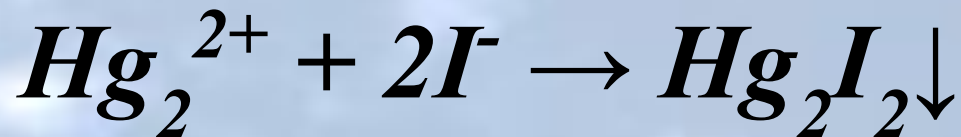
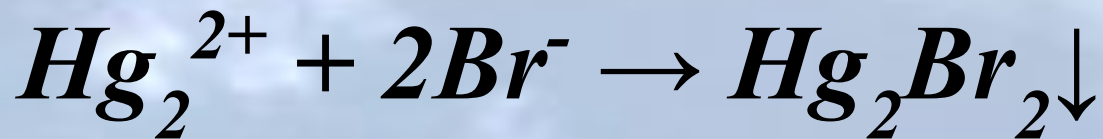
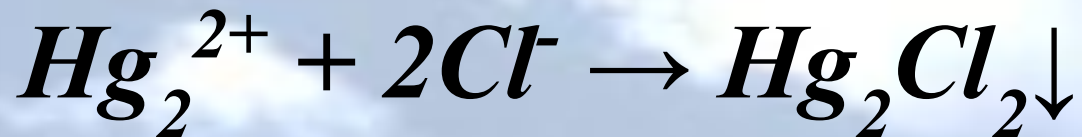
2. Титрование с адсорбционным индикатором следует проводить при большой поверхности осадка. Это достигается, когда осадок присутствует в виде коллоидных частиц. С этой целью к титруемому раствору прибавляют защитные коллоиды: декстрин, крахмал и др.
3. Необходимо, чтобы ионы индикатора адсорбировались осадком значительно слабее, чем определяемые ионы, иначе ионы индикатора будут адсорбироваться значительно раньше момента эквивалентности, что приведет к заниженным результатам анализа.

Метод Фаянса-Ходакова применим для определения: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- – ионов.

Существенным ограничением метода аргентометрии является необходимость применения ценных препаратов серебра.

Осадительное титрование

Меркурометрия



Титрант метода:



Приготовление стандартного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Ртуть (I) нитрат не является стандартным веществом, так как соль гигроскопична, неустойчива и содержит примеси Hg^{2+} -ионов.

Поэтому из нее готовят вторичный стандартный раствор.

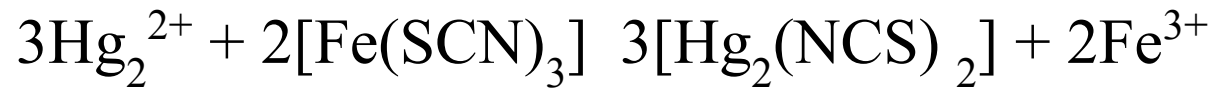
Рассчитанную навеску $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на технико-химических весах, переносят в мерный стакан, прибавляют 2 М

раствор азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески. К полученному раствору прибавляют 4-5 капель металлической ртути. Приготовленный раствор выдерживают над металлической ртутью не менее суток, что приводит к восстановлению Hg^{2+} -ионов: $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$

Только после этого полученный раствор стандартизуют по стандартным веществам – х.ч. NaCl или KCl , или по их стандартным растворам. Концентрация стандартизованного раствора ртути (I) нитрата не изменяется в течение нескольких месяцев.

В качестве индикаторов используют:

красный раствор железа (III) тиоцианата $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$, его применение основано на том, что при титровании галогенидов стандартным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ избыточная капля титранта реагирует с окрашенным комплексом $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$:



В результате этой реакции титруемый раствор обесцвечивается, что позволяет фиксировать конечную точку титрования:

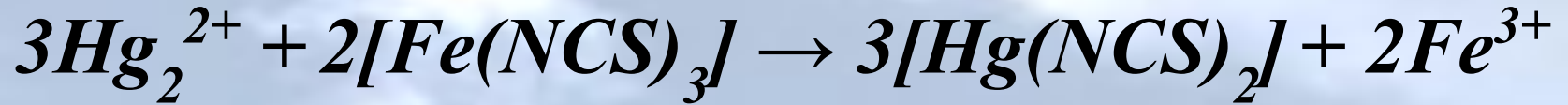
При титровании с данным индикатором необходимо проводить контрольный опыт для установления объема титранта, израсходованного на реакцию с индикатором. Для этого к 20-25 см³ дистиллированной воды прибавляют все реагенты в тех же количествах, что и при анализе пробы, и титруют стандартным раствором ртути (I) нитрата. Полученный объем титранта вычитают из объема, израсходованного на титрование пробы.

дифенилкарбазон (1% раствор в 95% спирте), адсорбционный индикатор. Его применение основано на том, что после полного осаждения галогенид-ионов, избыточная капля титранта реагирует с дифенилкарбазоном и образует в нейтральной или слабокислой средах осадок синего цвета, а в сильноокислой среде раствор синего цвета, в конечной точке титрования окраска становится сине-фиолетовой. При титровании с дифенилкарбазоном вначале проводят грубое титрование с точностью до $1,0 \text{ см}^3$, а затем при повторном точном титровании чтобы уменьшить ошибку за счет адсорбции индикатор вводят в раствор, когда остается добавить $1,0-2,0 \text{ см}^3$ титранта. Поправка на индикатор в этом случае не нужна. Перед железа (III) тиоционатом индикатор дифенилкарбазон имеет ряд преимуществ, с ним можно титровать: в сильноокислых растворах; в окрашенных и мутных растворах (благодаря тому, что окраска осадка или раствора в конечной точке титрования очень яркая), в присутствии пептизирующих веществ.

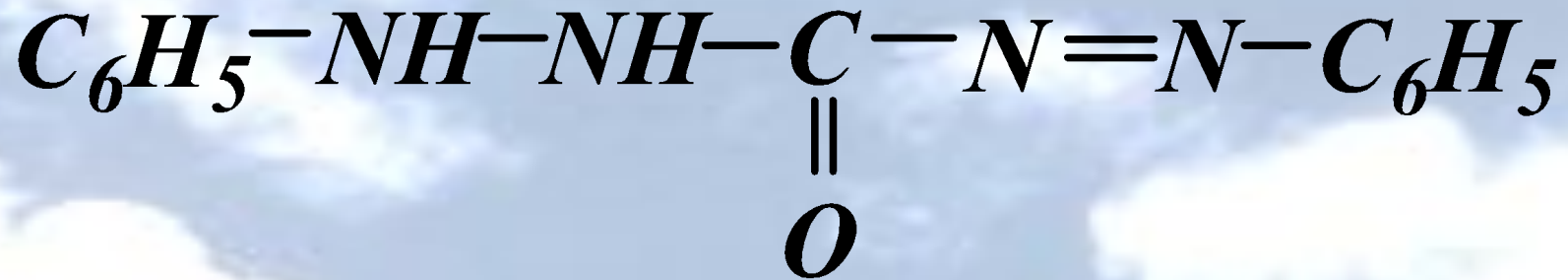
Осадительное титрование

Меркурометрия

Индикаторы:



•дифенилкарбазон (1%-ный раствор в 95%-ном этаноле)



Условия титрования

Среда анализируемого раствора должна быть кислая, для этого раствор подкисляют азотной кислотой, чтобы предотвратить гидролиз титранта.

Титрование следует проводить при энергичном перемешивании раствора для уменьшения ошибки за счет адсорбции.

По методу меркурометрии можно определять хлорид- и бромид-ионы.

Определению не мешают катионы аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.

Определению мешают:

сульфат-ионы – их следует устранить, осаждая избытком бария нитрата;

ионы железа (III) – их связывают в прочные комплексы, добавляя избыток F^- , PO_4^{3-} -ионы;

дихромат и перманганат-ионы, их необходимо восстановить пероксидом водорода;

сульфит и сульфид-ионы следует предварительно окислить пероксидом водорода.

По методу меркурометрии нельзя определять иодид-ионы, так как из-за значительной их адсорбции поверхностью осадка результаты определения получаются заниженными.

Меркурометрический метод анализа имеет преимущество перед аргентометрическим методом:

галогениды ртути (I) менее растворимы, чем соответствующие соли серебра, поэтому конечная точка титрования в методе меркурометрии фиксируется более четко;

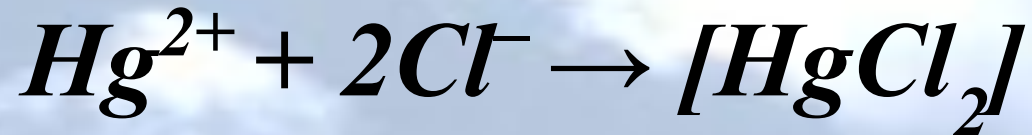
он исключает использование дорогостоящих солей серебра.

Основной недостаток меркурометрического метода – соли ртути (I) ядовиты, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать правила работы с ядовитыми веществами.

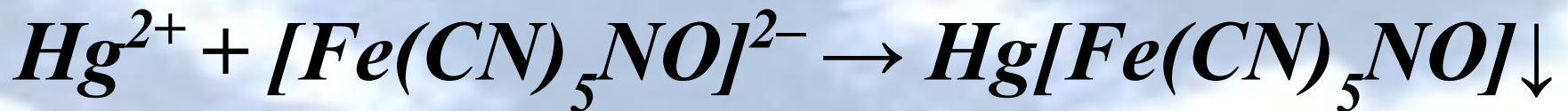
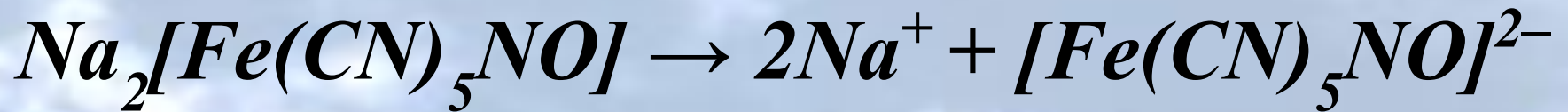
Основная методическая ошибка всех методов осадительного титрования – при фиксировании конечной точки титрования раствор заведомо перетитровывают.

Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Ртутиметрическое титрование



Индикаторы:

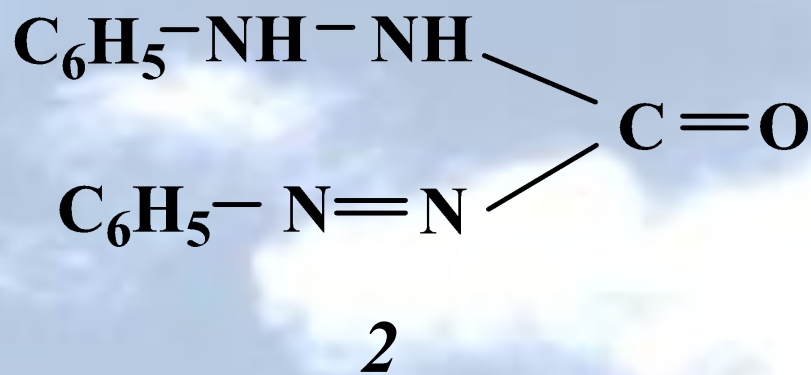
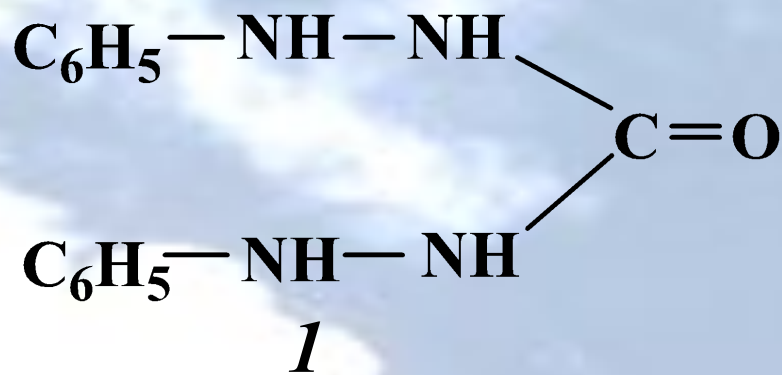


Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Меркуриметрическое титрование

Индикаторы:

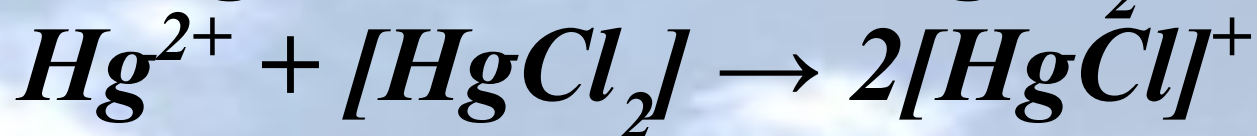
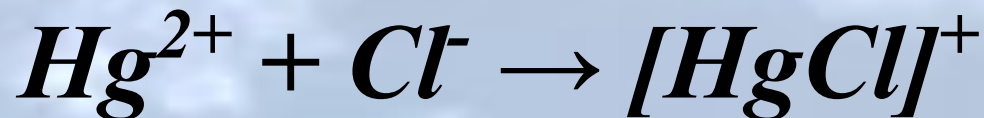
- **дифенилкарбазид (1) или продукт его окисления – дифенилкарбазон (2):**



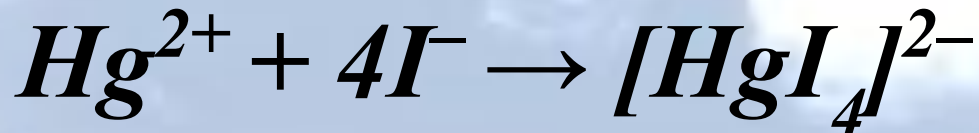
Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Меркуриметрическое титрование

Определение хлорид- и бромид-ионов:



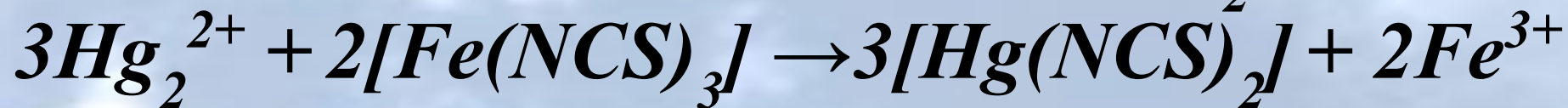
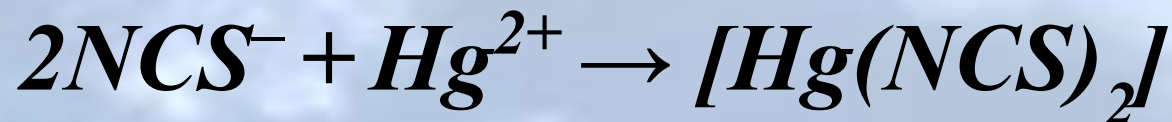
Определение йодид-ионов:



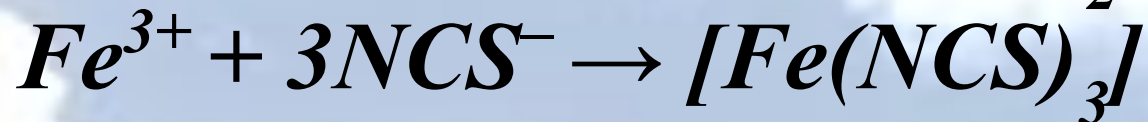
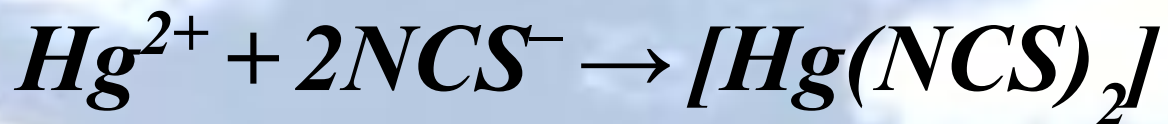
Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Меркуриметрическое титрование

Определение тиоционат-ионов:



Определение солей ртути (II):

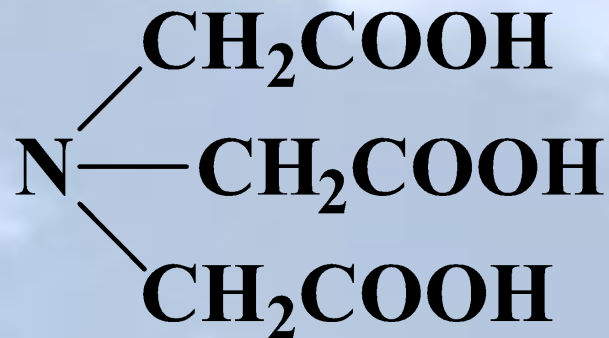


Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Комплексонометрия (трилонометрия)

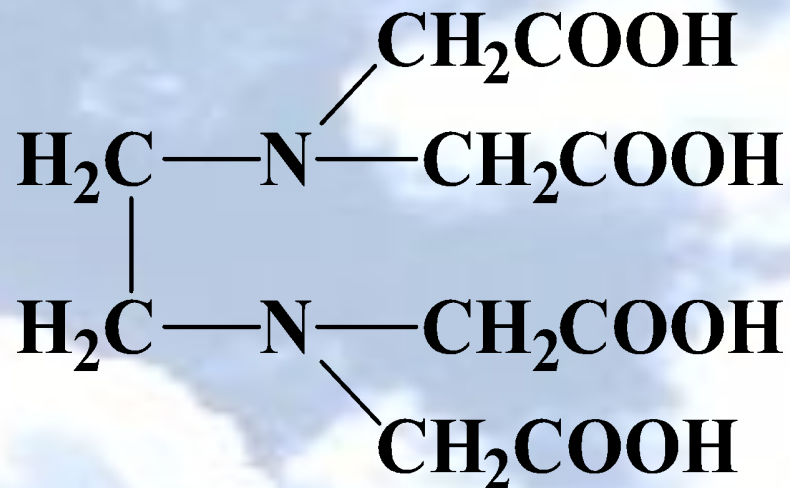
Нитрилотриуксусная кислота

комплексон I (H_3L)



Этилендиаминтетрауксусная кислота

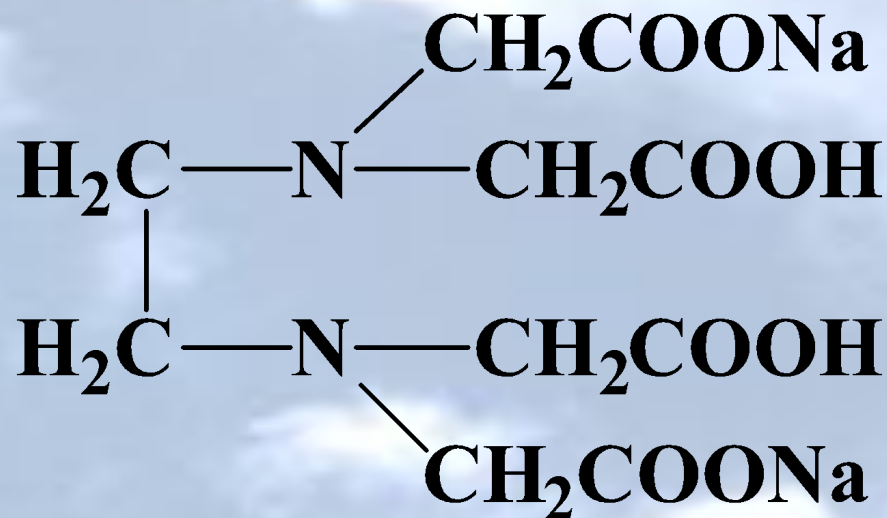
комплексон II (H_4L)



Методы комплексообразования (комплексиметрия)

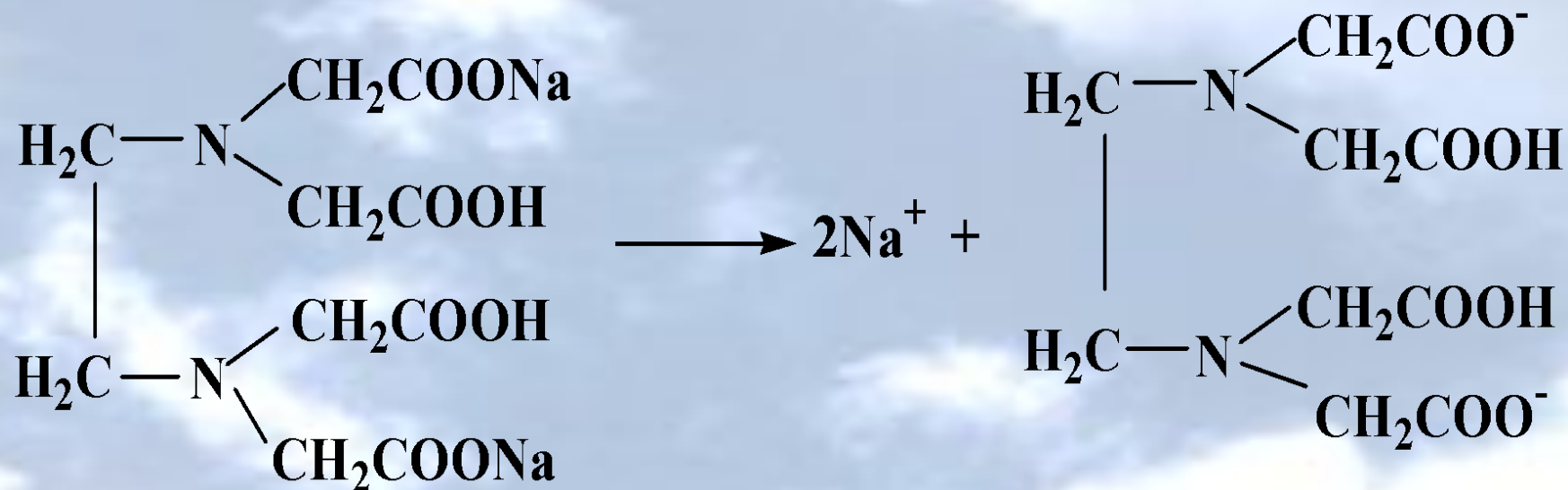
Комплексонометрия (трилонометрия)

комплексон III
(трилон Б, ЭДТА,
динатрия эдетат)
 $NH_2L \cdot H_2O$



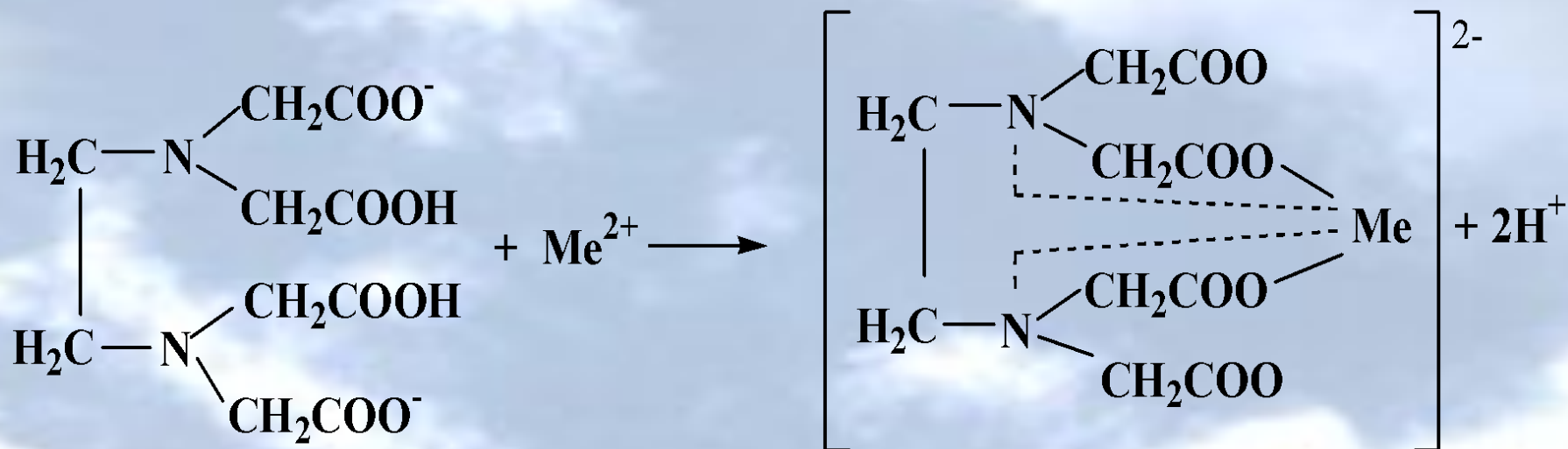
Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Комплексонометрия (трилонометрия)



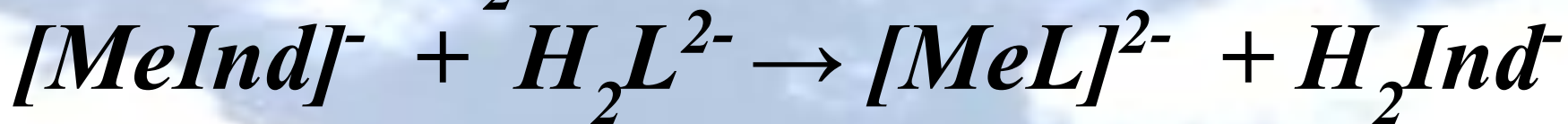
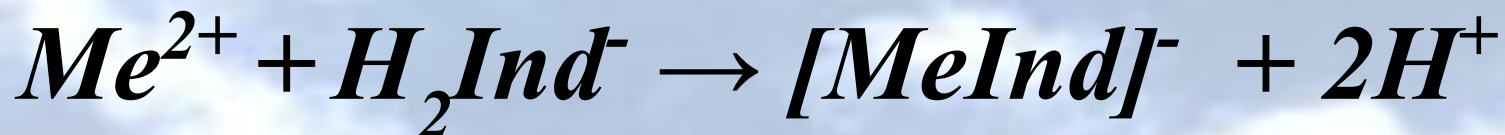
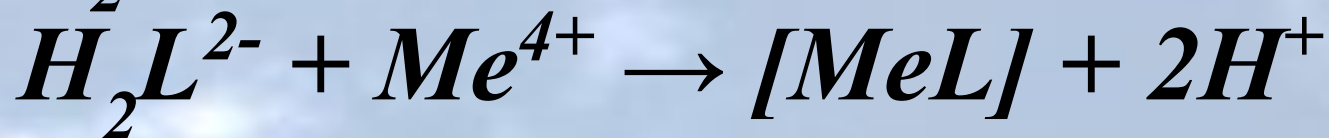
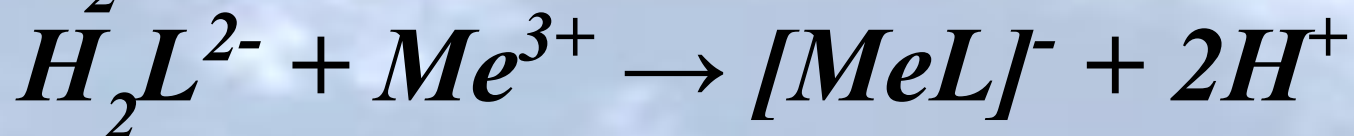
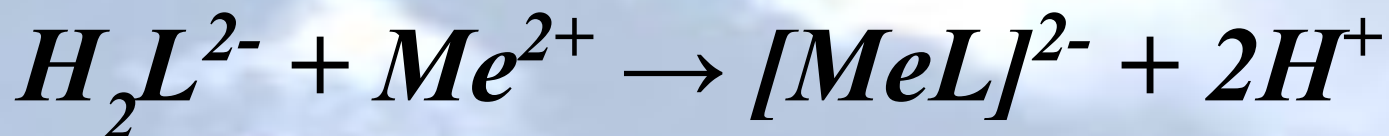
Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Комплексонометрия (трилонометрия)



Методы комплексообразования (комплексиметрия)

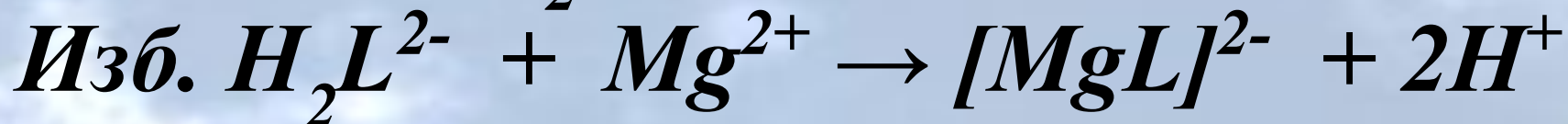
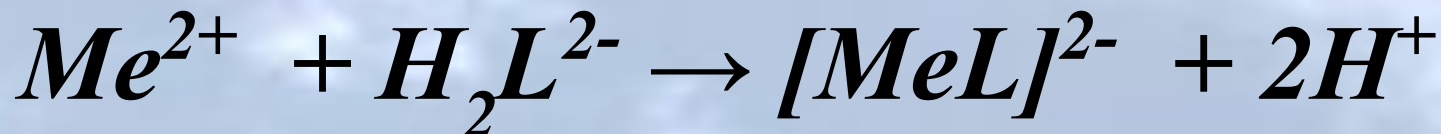
Комплексонометрия (трилонометрия)



Методы комплексообразования (комплексиметрия)

Комплексонометрия (трилонометрия)

Обратное титрование:



Заместительное титрование:

