



Лекция 27
Осадительное титрование

План

1. Сущность и классификация методов осадительного титрования.
2. Кривые титрования и их анализ.
3. Индикаторы методов осаждения.
4. Аргентометрия.
5. Тиоцианатометрия.
6. Меркурометрия.
7. Сульфатометрия.
8. Гексацианоферратометрия.

1. Сущность и классификация методов осадительного титрования.

- *Осадительное титрование* - метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.
- Метод - фармакопейный.

Требования к реакциям и определяемым веществам:

- Определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде и давать ион, который был бы активным в реакции осаждения.
- Получаемый в реакции осадок должен быть практически нерастворимым ($PP < 10^{-8}$, $S < 10^{-5}$).
- Результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждения).
- Выпадение осадка должно происходить достаточно быстро при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.
- Возможность фиксации точки эквивалентности.
- Реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически. Побочные реакции и процессы соосаждения исключаются.

Классификация методов осадительного титрования по используемому титранту:

- Аргентометрия (AgNO_3)
- Меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$)
- Тиоцианатометрия (KNCS или NH_4NCS)
- Сульфатометрия (H_2SO_4)
- Хроматометрия (K_2CrO_4)
- Гексацианоферратометрия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

Способы (приемы) проведения осадительного титрования

- В осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.
- *1).* *Прямым* аргентометрическим титрованием определяют, в частности, галогенид-ионы, титруя анализируемый раствор, содержащий эти ионы, стандартным раствором титранта-осадителя, например:
 - $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$.

2). Способом *обратного осадительного титрования* можно определять бромид-ионы в бромиде калия.

- К анализируемому раствору, содержащему бромид-ионы, прибавляют точно известное количество стандартного раствора AgNO_3 в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством. Бромид-ионы осаждаются практически полностью:



X избыток

Остаток нитрата серебра, не вступившего в реакцию с бромид-ионами, оттитровывают стандартным раствором тиоцианата аммония:



остаток T

2. Кривые титрования, их анализ

Кривая осадительного титрования – графическое изображение изменения концентрации определяемого в-ва (или титранта) в зависимости от объема прибавленного титранта (или определяемого в-ва).

Кривые осадительного титрования строят в координатах $pA-V(T)$ или $pB-V(T)$, где pA – показатель концентрации катионов $pM = -\lg[A^{m+}]$, pB – показатель концентрации анионов $pV = -\lg[B^{n-}]$, $V(T)$ – объем прибавленного титранта.

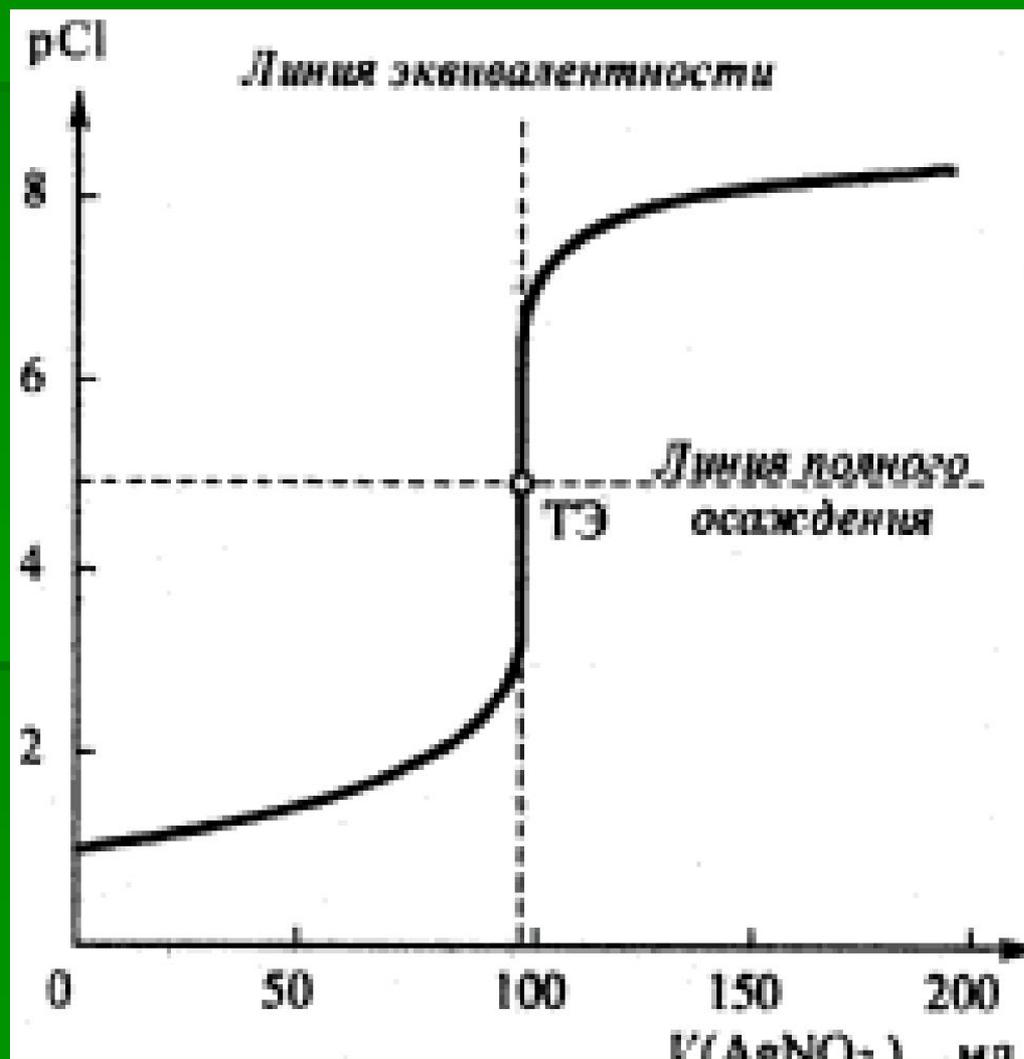
2. Кривые титрования, их анализ

Построение кривых титрования осуществляется на основании *правила произведения растворимости*.



$$ПР = [A]^m \cdot [B]^n$$

Кривая титрования раствора хлорида натрия стандартным раствором AgNO_3

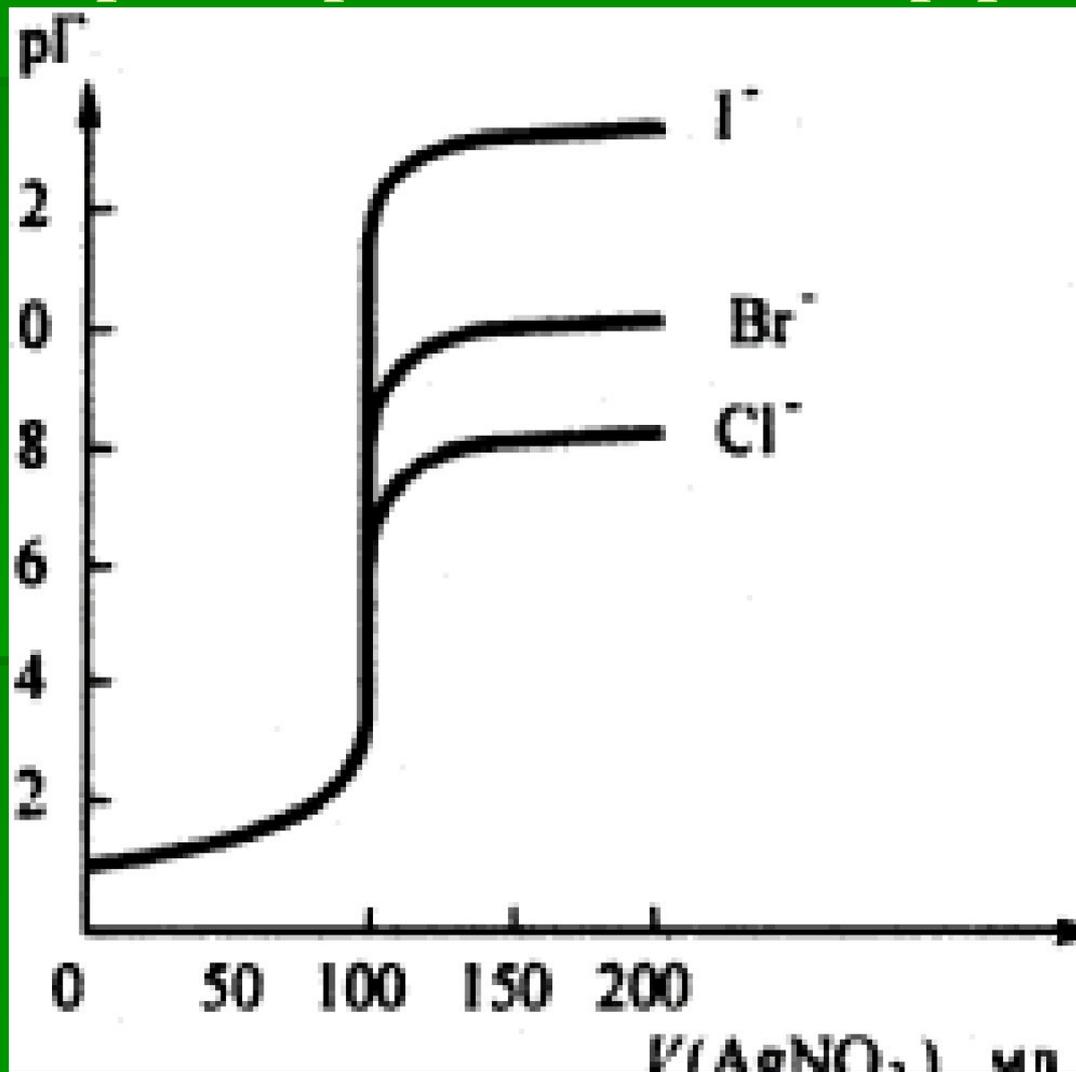


Линии полного осаждения соответствует значение $pCl=4,875$ в ТЭ. Скачок титрования ΔpCl лежит в интервале примерно от $pCl \approx 3,8$ до $pCl \approx 6,2$. Следовательно, для фиксации КТТ следует использовать такой индикатор, который резко изменял бы свои видимые свойства в данном интервале скачка на кривой титрования.

Факторы, определяющие величину скачка титрования на кривых осадительного титрования

- концентрация растворов титранта и определяемого иона (чем выше концентрация, тем больше скачок титрования),
- растворимость осадка (чем меньше растворимость, тем больше скачок титрования),

Влияние растворимости осадка на величину скачка титрования (при титровании растворов KCl, KBr, KI р-ром AgNO_3)



реакция	$K_s^0(\text{Ag}\Gamma)$	pГ в ТЭ	Скачок ΔpГ
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	4,875	~2
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}\downarrow$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	6,14	~4
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}\downarrow$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	8,04	~8

Факторы, определяющие величину скачка титрования на кривых осадительного титрования

- температура (чем выше температура, тем больше растворимость осадка и тем меньше скачок титрования),
- ионная сила раствора (чем выше ионная сила раствора, тем выше растворимость и меньше скачок титрования).

3. Индикаторы методов осаждения

- ТЭ в методах осаждения может быть определена титрованием без индикатора и с индикаторами. Индикаторы делятся на две группы: 1) индикаторы-реагенты,
- 2) адсорбционные индикаторы.

1. Индикаторы-реагенты (хромат калия, железоаммонийные квасцы).

- Сущность их действия: они так же, как и анализируемое вещество, вступают в реакцию с рабочим раствором с образованием осадков или окрашенных растворов, окраска которых иная, чем основного осадка или раствора. Кроме окраски, осадок должен иметь большую растворимость, чем основной осадок, например: AgCl -белый осадок, $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- AgBr - желтоватый осадок, $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$
- Ag_2CrO_4 - красный осадок, $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \cdot 10^{-12}$

Концентрация ионов в насыщенном растворе этих соединений составит:

$$\blacksquare [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}$$

$$\blacksquare [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ (г-ион/л)}$$

$$[\text{Ag}^+]/2 = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{9 \cdot 10^{-12}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ (г-ион/л)}$$

■ Следовательно, при прибавлении титр-го р-ра AgNO_3 к смеси ионов Cl^- и CrO_4^{2-} вначале будет выпадать белый осадок AgCl и только после достижения концентрации ионов Cl^- , равной $1,05 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, дальнейшее прибавление AgNO_3 вызывает выпадение красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 , появление которого укажет на окончание реакции.

2. Адсорбционные индикаторы (флюоресцеин, эозин).

- Их действие основано на том, что в ТЭ индикатор адсорбируется на поверхности осадка, придавая ему соответствующую окраску. Индикаторы применяются в тех случаях, когда образующиеся осадки сами не окрашены.
- Схема способов осадительного титрования наиболее наглядно применяется в:
 - Методах Мора, Фольгарда и Фаянса, в которых решается одна и та же задача - определение количества ионов Cl^- в исследуемом растворе.

4. Аргентометрия



где: $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$ и др.

- **Титрант:** $AgNO_3$ – втор. станд. раствор
- **Стандартизация** по перв. станд. раствор хлорида натрия



- **Индикатор при стандартизации** - 5 % калий хромат K_2CrO_4 (до появления коричнево-красного осадка аргентум хромата):



**В зависимости от способа проведения титрования
и используемого индикатора методы
аргентометрии делят на:**

■ **безиндикаторные:**

- метод Гей-Люссака (ТЭ устанавливается по прекращению образования осадка от прибавления новой порции реагента, при $pH \ll 7$)
- метод до точки просветления

■ **индикаторные:**

- метод Мора
- метод Фаянса – Фишера - Ходакова
- метод Фольгарда

Метод Мора

- **Титрант:** AgNO_3 – втор. станд. раствор
- **Стандартизация** по перв. станд. раствору натрий хлорида NaCl методом пипетирования:



- **Индикатор** - 5 % калий хромат K_2CrO_4 (до появления коричнево-красного аргентум хромата):



- **Определяемые вещества:** хлориды Cl^- , бромиды Br^- .
- **Среда:** $\text{pH} \sim 6,5-10,3$.
- **Использование:** количественное определение натрий хлорида, калий хлорида, натрий бромида, калий бромида и др.

Ограничения использования метода Мора:

- нельзя титровать кислые растворы:

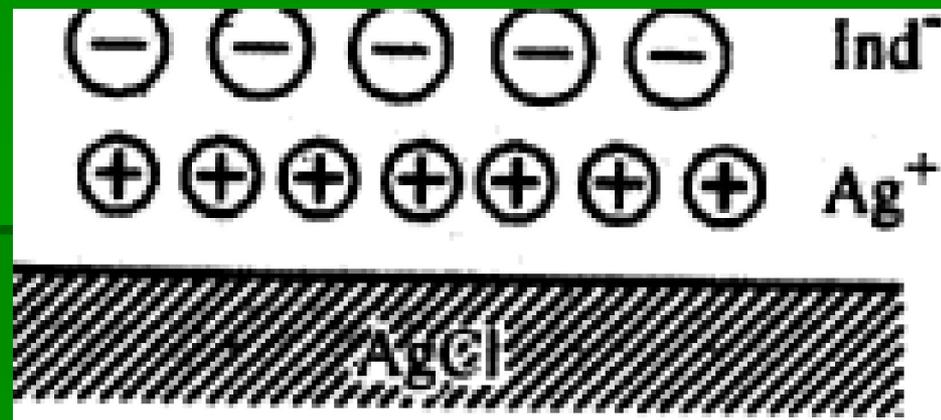
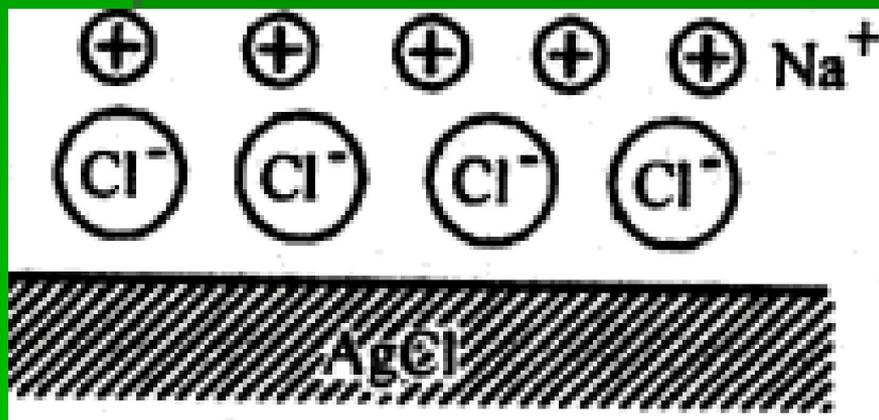


- нельзя титровать в присутствии аммиака и др. ионов, молекул, которые могут выступать лигандами по отношению к ионам аргентума в реакциях комплексообразования
- нельзя титровать в присутствии многих катионов (Ba^{2+} , Pb^{2+} , и др.), которые образуют окрашенные осадки с хромат-ионами CrO_4^{2-}
- нельзя титровать в присутствии восстановителей, которые восстанавливают хромат-ионы CrO_4^{2-} в ионы Cr^{3+}
- нельзя титровать в присутствии многих анионов (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , S^{2-} и др.), которые с ионами аргентума дают окрашенные осадки аргентума

Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

- **Титрант:** AgNO_3 – втор. станд. раствор
- **Стандартизация** – по перв. станд. раствору натрий хлорида NaCl методом пипетирования
- **Среда:** $\text{pH} \sim 6,5-10,3$ при определении хлоридов и $\text{pH} \sim 2,0-10,3$ при определении бромидов и йодидов.
- **Индикаторы метода:**
 - **флуоресцеин** при определении хлоридов
 - **эозин** при определении бромидов и йодидов

Механизм действия индикаторов - адсорбционный



Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

Окраска

Индикатор	раствор	поверхность осадка
Флуоресцеин	зелено-желтая	розовая
Эозин	желтовато-красная фиолетовая	красно -

Ряд адсорбционной способности анионов при $pH \sim 7$ на поверхности осадка аргентум хлорида

$I^- > CN^- > SCN^- > Br^- > \text{эозин} > Cl^- > CH_3COO^- > \text{флуоресцеин} > NO_3^- > ClO_4^-$

Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

Условия проведения титрования:

- кислотность растворов
- концентрация реагирующих растворов
- учет адсорбционной способности индикаторов и присутствующих в растворе ионов
- титрование вблизи т.э. следует проводить медленно
- титрование с адсорбционными индикаторами проводят в рассеянном свете

Использование:

количественное определение хлоридов, бромидов, йодидов, тиоцианатов, цианидов.

Метод Фольгарда

- **Титранты:** AgNO_3 , аммоний или калий тиоцианат NH_4SCN , KSCN - втор. станд. растворы
- **Стандартизация** AgNO_3 по перв. станд. раствору NaCl , NH_4SCN , KSCN по стандартному раствору AgNO_3 :



- **Индикатор при стандартизации** аммоний или калий тиоцианата - соли Fe (III) - $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ в присутствии азотной кислоты) до появления **слабой розовой** окраски:

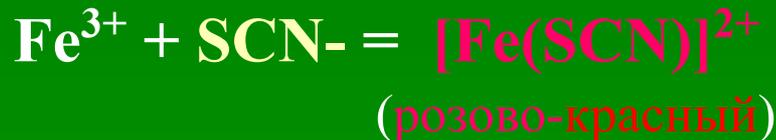


- **Среда:** нитратноокислая.
- **Индикаторы метода:** соли Fe (III) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в присутствии азотной кислоты.
- **Определяемые вещества:** галогениды, цианиды, тиоцианаты, сульфиды, карбонаты, хроматы, оксалаты, арсенаты и др.

До ТЭ



После ТЭ



!!! При определении йодидов индикатор добавляют в конце титрования, чтобы избежать параллельной реакции:



Преимущества метода Фольгарда

- возможность титрования:
 - в очень кислых растворах
 - в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора

5. Тиоцианатометрия

- **Титрант:** аммоний или калий тиоцианат NH_4SCN , KSCN - втор. станд. растворы

- **Стандартизация:** по стандартному раствору AgNO_3 :



- **Индикатор при стандартизации** аммоний или калий тиоцианатов - соли **Fe (III)**:



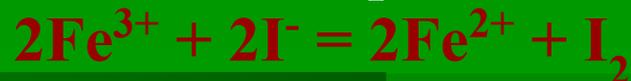
- **Среда:** нитратнокислая
- **Индикатор метода:** соли железа (III)
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в присутствии азотной кислоты

5. Тиоцианатометрия

Определяемые вещества: **лекарственные средства**, которые содержат **серебро** (протаргол, колларгол, серебра нитрат).

!!! При анализе препаратов, которые содержат неионное серебро, предварительно его переводят в ионное состояние, обрабатывая препарат серной, азотной кислотами при нагревании.

!!! При определении **йодидов** индикатор добавляют в конце титрования, чтобы избежать параллельной реакции:



Преимущества тиоцианатометрии

- **возможность титрования:**
 - в очень кислых растворах
 - в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора

6. Меркурометрия

- Меркурометрия –

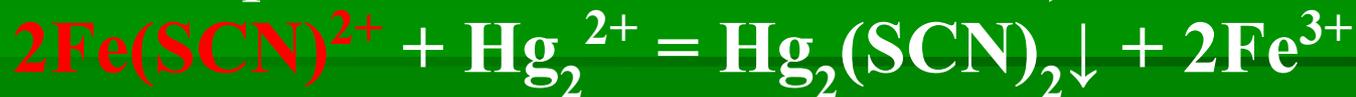


- **Титрант:** втор. станд. раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
- **Стандартизация:** по стандартному раствору NaCl :



Меркурометрия

- **Индикаторы:** 1) раствор ферум (III) тиоцианата (от красной окраски до обесцвечивания)



!!! Для учета объема титранта, который используется на титрование индикатора титруют “слепую пробу”

2) 1-2 % спирт. раствор дифенилкарбазона (до появления синей окраски)

!!! Индикатор добавляют перед окончанием титрования

- **Определяемые вещества:** хлориды и йодиды.
- **Среда:** очень кислая (может быть до 5 моль/л ионов H^+).

Преимущества меркурометрии по сравнению с аргентометрией:

- возможность титровать в очень кислых растворах
- титрант дешевле
- соли ртути (I) менее растворимы, поэтому точность и чувствительность титрования выше, а скачок титрования на кривой значительно больше
- возможность проведения титрований с индикатором дифенилкарбазоном в мутных и окрашенных растворах
- возможно реверсивное титрование солей ртути (I)
- **Недостаток:** соли ртути (I) – очень токсичны.

7. Сульфатометрия

- Сульфатометрия –

Иногда выделяют бариметрию –

В основе метода:

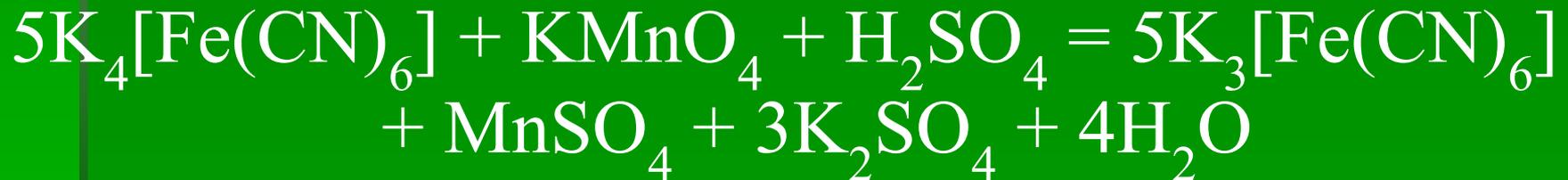


опред. вещ. титрант

- **Титранты:** втор. станд. растворы H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 .
- **Стандартизация:** раствор H_2SO_4 по $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или Na_2CO_3 с метиловым оранжевым; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и BaCl_2 по H_2SO_4 с нитрхромазо или органиловым А.

Гексацианофератометрия

- **Титрант:** втор. станд. раств. $K_4[Fe(CN)_6]$
- **Стандартизация:** по станд. раств. $KMnO_4$ в сульфатнокислой среде



- **Индикатор при стандартизации** - метиловый фиолетовый (от желто-зеленого до красно-коричневого).

8. Гексацианоферратометрия

■ **Индикаторы:**

- **дифениламин** в присутствии небольшого количества калий гексацианоферрата (III) при определении Zn^{2+} , Mn^{2+}
- **3,3-диметилнафтизин** при определении Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и др.
- **ализариновый красный S** при определении Zn^{2+} , Pb^{2+} , $Th(IV)$
- **дифенилкарбазон** при определении Cd^{2+}
- **Определяемые вещества:** катионы металлов, а непрямым титрованием фосфат-ионы.

Спасибо за внимание!

