

Меркуриметрия

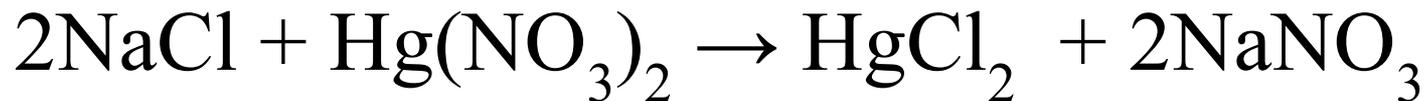
Титрант – 0,05 М раствор нитрата ртути (II)

(0,1 н. раствор $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 1/2$)

Готовят приблизительно нужной концентрации
(растворяют $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии азотной
кислоты для предотвращения гидролиза соли)

Стандартизация по хлориду натрия

Индикатор – дифенилкарбазон $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$



HgCl_2 – малодиссоциируемое соединение

Дифенилкарбазон образует с Hg^{2+} сине-фиолетовые комплексы

$$K(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{K(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)}$$

В качестве индикатора используют также
нитропруссид натрия



Титруют до появления белого осадка

Кривые комплексонометрического титрования

Отражают зависимость концентрации иона металла от объема титранта

Концентрацию иона металла выражают через обратный логарифм (по аналогии с рН).

Рассчитать и построить кривую титрования
0,1 н. раствора $ZnCl_2$ 0,1 н. раствором ЭДТА
при $pH=12$.

$$\lg\beta = 16,3$$

Построим кривую титрования в координатах
«концентрация ионов цинка» - «объем
титранта»

При этом концентрацию ионов цинка выразим
через $pZn = -\lg [Zn^{2+}]$.

При титровании протекает реакция:



При pH=12 побочные
реакции не протекают

$$\beta = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Расчетные ф-лы в разные моменты титрования:

1) до начала титрования концентрация Zn^{2+} равна концентрации $ZnCl_2$:

$$[Zn^{2+}] = C_{ZnCl_2}; \quad pZn = -\lg C_{ZnCl_2};$$

2) до т. экв. $[Zn^{2+}] = C_{ZnCl_2} \cdot (1-f)$, где f – степень оттитрованности (показывает, какая часть анализируемого вещества оттитрована)

$$\text{Тогда } pZn = -\lg C_{ZnCl_2} \cdot (1 - f)$$

3) в т.э. концентрацию вещества вычисляют из выражения для константы устойчивости:

$$\beta = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

$$[\text{ZnY}^{2-}] = C_{\text{ZnCl}_2} - [\text{Zn}^{2+}] \approx C_{\text{ZnCl}_2}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$$

$$\beta = \frac{C_{\text{ZnCl}_2}}{[\text{Zn}^{2+}]^2} \quad \Rightarrow \quad [\text{Zn}^{2+}] = \sqrt{\frac{C_{\text{ZnCl}_2}}{\beta}}$$

4) за т.э. $[Zn^{2+}]$ рассчитывают из β , учитывая возрастание концентрации Y^{4-} с помощью степени оттитрованности f :

$$\beta = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{C_{ZnCl_2}}{[Zn^{2+}] \cdot C_{ZnCl_2} \cdot (f - 1)}$$

$$[Y^{4-}] = C_{ZnCl_2} \cdot (f - 1)$$

$$\beta = \frac{1}{[Zn^{2+}] \cdot (f - 1)} \quad \Rightarrow \quad [Zn^{2+}] = \frac{1}{\beta \cdot (f - 1)}$$

ЭДТА в %	f	1-f	$[Zn^{2+}] =$ $=C(1-f)$	pZn	pZn
30	0,3	$7 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}C$	$-\lg 7 \cdot 10^{-1}C$	1,15
50	0,5	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}C$	$-\lg 5 \cdot 10^{-1}C$	1,3
90	0,9	$1 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1}C$	$-\lg 10^{-1}C$	2
99	0,99	$1 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}C$	$-\lg 10^{-2}C$	3
99,9	0,999	$1 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}C$	$-\lg 10^{-3}C$	4

ЭДТА в %	f	1-f	$[Zn^{2+}]$	pZn	pZn
Т.Э. 100	1	--	$\sqrt{(C/\beta)}$	$\frac{1}{2} \lg\beta - \frac{1}{2} \lg C$ $\lg\beta = 16,3$	8,65
100,1	1,001	$f - 1$ 10^{-3}	$1/(\beta \cdot 10^{-3})$	$\lg\beta + \lg 10^{-3}$	$16,3 - 3$ $= 13,3$
101,0	1,01	10^{-2}	$1/(\beta \cdot 10^{-2})$	$\lg\beta + \lg 10^{-2}$	$16,3 - 2$ $= 14,3$
110	1,1	10^{-1}	$1/(\beta \cdot 10^{-1})$	$\lg\beta + \lg 10^{-1}$	$16,3 - 1$ $= 15,3$

Скачок титрования $\Delta pZn = 13,3 - 4 = 9,3$

$$\begin{aligned}\Delta pZn &= pZn_{100,1} - pZn_{99,9} = \lg\beta + \lg 10^{-3} - (-\lg 10^{-3}C) \\ &= \lg\beta - 3 + \lg C - 3 = \lg\beta - 6 + \lg C\end{aligned}$$

Скачок титрования зависит от $\lg\beta$, концентрации анализируемого вещества и рН

Чем больше $\lg\beta$ (больше β), тем больше скачок

Чем больше концентрация, тем больше скачок

При рН < 12 – протекают побочные реакции

При $pH = 2$ комплексонометрически можно определить Bi^{3+} , двухзарядные катионы при этом не титруются

Определение Bi^{3+} и Zn^{2+} при совместном присутствии

Катионы Bi^{3+} и Zn^{2+} титруются отдельно:

Bi^{3+} титруются в кислой среде ($pH=2$)

Zn^{2+} титруются в щелочной среде ($pH=9,5$)

Индикаторные ошибки комплексометрического титрования

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100 \%$$

$n'(X)$ – количество M^{2+} в к.т.т.

$n(X)$ – количество M^{2+} , взятого для титрования

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100 = \frac{[M^{2+}] \cdot (V_x + V_t)}{C_x \cdot V_x} \cdot 100 \%$$

$[M^{2+}]$ – концентрация M^{2+} в растворе, при которой металлохромный индикатор изменяет свою окраску

$$pM = -\lg [M^{2+}]$$

$$X = \frac{10^{-pM} \cdot (V_x + V_t)}{C_x \cdot V_x} \cdot 100 \%$$

Задача: Рассчитать индикаторную ошибку титрования 10 мл 0,1 М раствора $MgCl_2$ 0,1 М раствором ЭДТА:

а) с индикатором КХЧС при $pH=7$

б) с индикатором КХЧС при $pH=12$

в) с индикатором КХТС при $pH=12$

Решение:

а) при $pH=7$ $pMg = 2,4$

$$X = \frac{10^{-2,4} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 7,96 \%$$

б) при pH=12 pMg = 6,9

$$X = \frac{10^{-6,9} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 0,0003 \%$$

в) при pH=12 pMg = 2,3

$$X = \frac{10^{-2,3} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 10 \%$$

pM_{Ind} при различных значениях pH

M^{n+}	Ind	pH			
		11	12	13	14
Ca^{2+}	КХТС	1,5	3,1	4,3	4,3
Mg^{2+}	КХЧС	6,3	6,9	7,0	7,0
Zn^{2+}	КХТС	2,7	4,3	5,5	5,5

Пономарев В.Д. Практикум... стр. 259

Осадительное титрование

Титранты образуют с определяемым веществом малорастворимое соединение

Требования к реакциям:

1. Определяемое вещество должно х.р. 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

$ПР < 10^{-8}$ для бинарного осадка BA ,
 $ПР < 4 \cdot 10^{-12}$ для осадков типа B_2A или BA_2

Классификация методов осадительного

титрования:

1. Аргентометрия (тирант - AgNO_3)
2. Тиоцианатометрия (NH_4SCN)
3. Меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$)
4. Гексацианоферратометрия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
5. Сульфатометрия (H_2SO_4)
6. Бариметрия (BaCl_2)

Аргентометрия

Титрант – 0,1 М (0,1 н.) или 0,05 М (0,05 н.)
раствор AgNO_3

Готовят раствор приблизительно нужной
концентрации

Стандартизацию проводят по хлориду натрия
(метод Мора)

Ind – хромат калия K_2CrO_4

Разновидности аргентометрии

метод Мора

метод Фаянса

метод Фольгарда

Метод Мора

Основан на определении Cl^- и Br^- прямым титрованием раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии индикатора – хромата калия

Метод не позволяет определять I^- и SCN^- ионы, так как с осадками AgI и AgSCN происходит соосаждение хромата серебра Ag_2CrO_4

Определение бромидов:



$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot K \cdot T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr}) \cdot 100}{a(\text{NaBr})}, \%$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaBr})}{1000}$$

Ind – K_2CrO_4 (осадительный)

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

В процессе титрования:

образуется желтоватый $AgBr \downarrow$

Ag_2CrO_4 до ТЭ не образуется, т.к.



При добавлении избыточной капли $AgNO_3$ образуется красный осадок Ag_2CrO_4

Особенности метода Мора:

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:

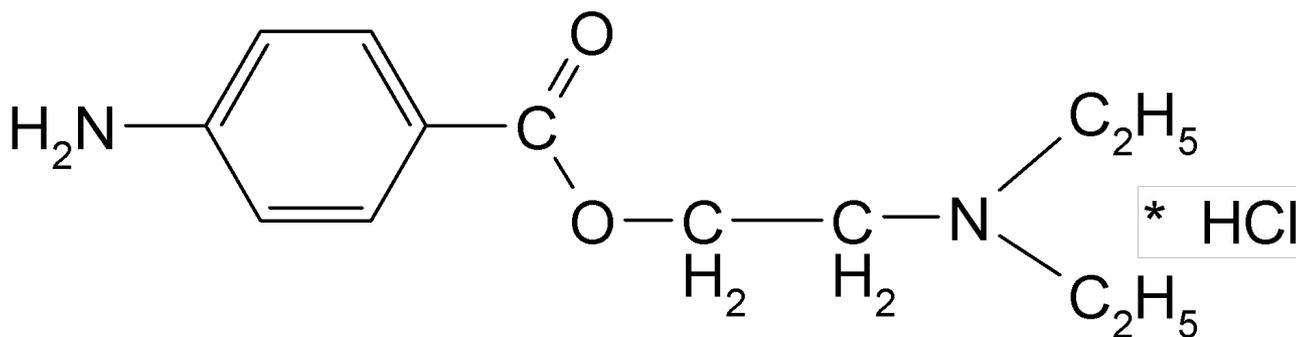


В щелочной среде образуется черный осадок

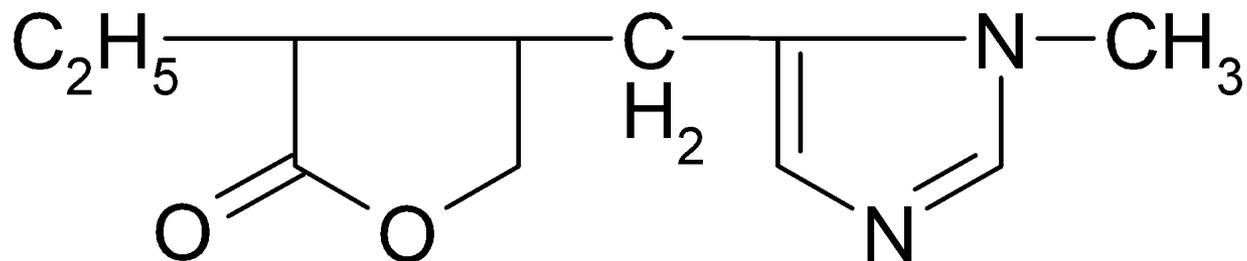


2. Нельзя оттитровать I^- и SCN^-

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

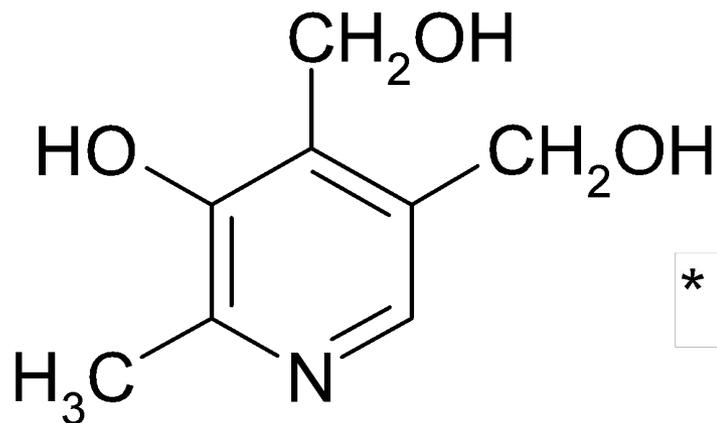


Пилокарпина гидрохлорид



* HCl

Пиридоксина гидрохлорид



* HCl

$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot K \cdot T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr}) \cdot 100}{a(\text{NaBr})} (\%)$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaBr})}{1000}$$

Метод Фаянса

Основан на определении Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов (флуоресцеин, эозинат натрия, бромфеноловый синий и др. индикаторы).

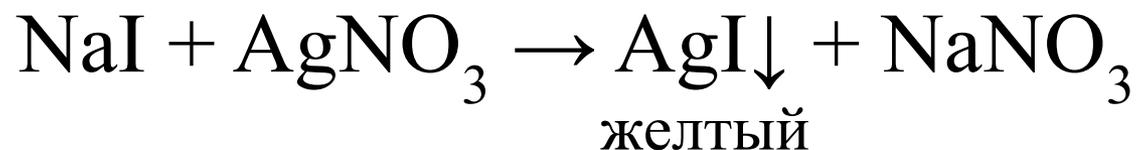
Адсорбционные индикаторы – такие индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в ТЭ или вблизи ее

Титрование по флуоресцеину проводят в растворах с рН от 6,5 до 10,3 (определяют Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-)

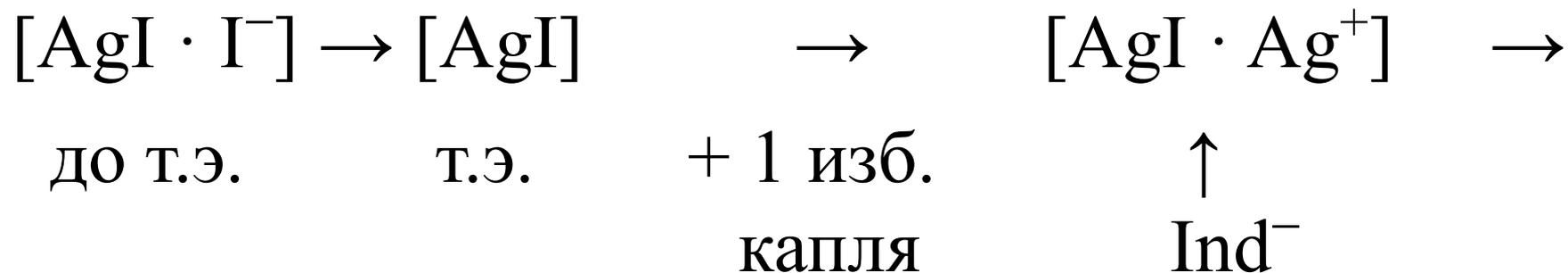
Титрование по эозинату натрия проводят в уксуснокислой среде (определяют Br^- , I^- , SCN^-).

Cl^- по эозинату натрия не определяют, так как осадок хлорида серебра адсорбирует анионы эозина еще до достижения точки эквивалентности.

Определение иодидов:



Принцип действия адсорбционных индикаторов



→ цвет индикатора меняется

Вначале титрования:

В растворе иодид-ионы

До ТЭ:

Осадок AgI и I^- . Иодид-ионы адсорбируются на поверхности осадка AgI и поверхность осадка оказывается отрицательно заряженной (осадки адсорбируют в первую очередь те ионы, которые входят в их состав). Около поверхности осадка находятся катионы, присутствующие в растворе: Na^+ , H^+

ТЭ:

осадок AgI .

За ТЭ:

осадок AgI и Ag^+ . Ионы серебра адсорбируются на поверхности осадка и поверхность осадка оказывается заряженной положительно и на ней сразу же адсорбируются отрицательно заряженные ионы индикатора. Происходит изменение цвета осадка.

Условия применения адсорбционных индикаторов:

1. Нельзя проводить титрование при больших концентрациях реагентов и при повышенной ионной силе растворе, т.к. это вызывает коагуляцию осадка и сокращению его поверхности. Чем больше поверхность осадка, тем отчетливее заметно изменение цвета индикатора при его адсорбции.

2. Следует соблюдать оптимальный интервал изменения рН раствора

3. Индикатор не должен адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ИОНОВ

Адсорбционная способность анионов при рН=7
на поверхности осадка AgCl

$I^- > SCN^- > Br^- > \text{анион эозина} > Cl^- > \text{анион}$
 $\text{флуоресцеина} > ClO_4^-$

Каждый предшествующий анион этого ряда
адсорбируется на поверхности осадка AgCl
раньше последующего аниона, т.е.

В присутствии эозина можно определить I^- ,
 SCN^- , Br^- и нельзя определить Cl^- и ClO_4^-

$$\omega(\text{NaI}) = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot K \cdot T(\text{AgNO}_3/\text{NaI}) \cdot 100}{a(\text{NaI})} (\%)$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaI}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaI})}{1000}$$

Метод Фольгарда

Метод обратного титрования.

Титранты – AgNO_3 и AgSCN

Среда – азотнокислая

Ind – 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^-

Особенности определения хлоридов

т.к. $S_{AgCl} > S_{AgSCN}$

осадок $AgCl$ удаляют:

либо фильтрованием

либо добавлением хлороформа

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{(V_{\text{AgNO}_3} \cdot K - V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot K) \cdot T_{\text{NH}_4\text{SCN}/\text{NaCl}} \cdot 100}{a(\text{NaCl})} (\%)$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{NaCl}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaCl})}{1000}$$

В фарм. анализе аргентометрия применяется для количественного определения лекарственных препаратов: NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, солей алкалоидов, слабых азотистых оснований и др.

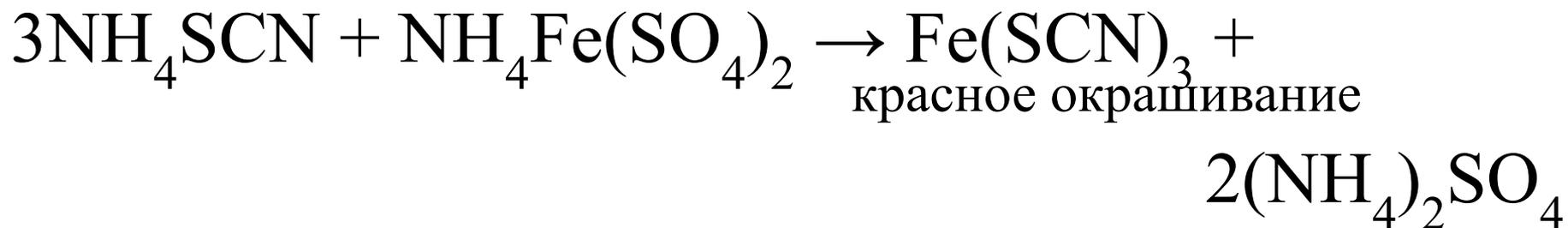
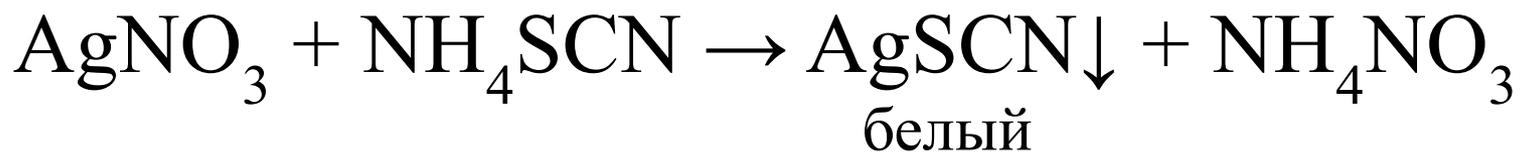
Роданометрия

Титрант – 0,1 М (0,1 н.) раствор NH_4SCN

Среда – азотнокислая

Ind – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Стандартизация по стандартному р-ру AgNO_3



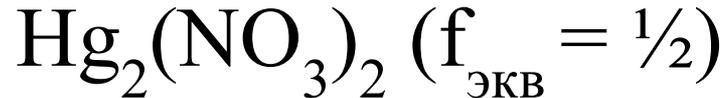
В фарманализе метод применяется для к.о. серебра в препаратах (протаргол, колларгол, нитрат серебра).

В протарголе и колларголе серебро предварительно переводят в ионогенное состояние обработкой серной и азотной кислотой при нагревании.

В полученном растворе ионы серебра оттитровывают стандартным раствором роданида аммония.

МЕРКУРОМЕТРИЯ

Титрант – 0,05 М (0,1 н.) раствор нитрата ртути(I)



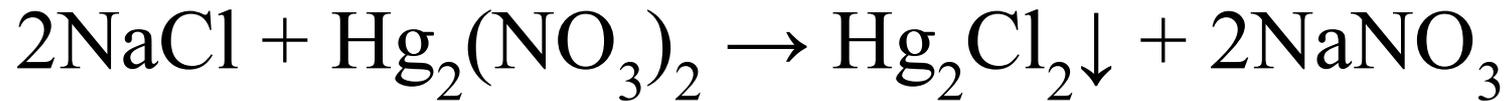
Готовят приблизительно нужной концентрации

Для перевода Hg(II) в Hg(I) добавляют

металлической ртути, выдерживают сутки

Стандартизация по хлориду натрия

Ind – дифенилкарбазон, тиоцианатные комплексы
железа(III)



В титруемый раствор вводят NH_4SCN и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
– образуется красный комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

После достижения ТЭ, избыточная капля
титранта разрушает $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, раствор
обесцвечивается

Параллельно проводят контрольный опыт

Дифенилкарбазон $(C_6H_5NHNH)_2CO$ –
адсорбционный индикатор

Добавляется в конце титрования

Вблизи ТЭ индикатор окрашивает осадок в
интенсивный синий цвет

Кривые осадительного титрования

Отражают зависимость концентрации вещества от объема титранта

Концентрацию вещества выражают через обратный логарифм (по аналогии с рН).

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

Построим кривую титрования в координатах
«концентрация хлорид-ионов» - «объем
титранта»

При этом концентрацию хлорид ионов выразим
через $pCl = -\lg [Cl^-]$.

Расчетные ф-лы 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 :

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

$$\text{pCl} = -\lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} + \lg C_{\text{AgCl}}(f - 1)$$

AgNO_3 В %	f	1-f	$[\text{X}^-]=$ $=C(1-f)$	pX	pCl
99	0,99	10^{-2}	$10^{-2}C$	$2 - \lg C$	3
99,9	0,999	10^{-3}	$10^{-3}C$	$3 - \lg C$	4
Т.Э. 100	1	--	$\sqrt{\Pi P}$	$-\frac{1}{2} \lg \Pi P$	4,87 ≈ 5
100,1	1,001	f - 1 10^{-3}	$\Pi P / (10^{-3}C)$	$-\lg \Pi P - 3 + \lg C$	10^{-4} $= 6$
101,0	1,01	10^{-2}	$\Pi P / (10^{-2}C)$	$-\lg \Pi P - 2 + \lg C$	10^{-3} $= 7$

Скачок титрования

$$\begin{aligned}\Delta pX &= pX_{100,1} - pX_{99,9} = -\lg\Pi P - 3 + \lg C - 3 + \lg C \\ &= -\lg\Pi P - 6 + 2\lg C\end{aligned}$$

Скачок титрования зависит от ΠP и

концентрации анализируемого вещества

Чем меньше ΠP , тем больше ΔpX

Чем больше концентрация, тем больше ΔpX

Скачок титрования лежит в интервале 4 – 6

При индикаторной фиксации ТЭ выбирают индикатор, который резко меняет свои видимые свойства в данном интервале

Индикаторная ошибка осадительного титрования обусловлена перетитрованием раствора и равна:

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

$n'(T)$ – 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

Концентрация ионов титранта в к.т.т рассчитывается из значения ПР осадка титранта с Ind

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

$$X_{\%} = \frac{C'_T (V_X + V_T)}{C_T \cdot V_T} \cdot 100$$

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

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

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

Ошибка велика, целесообразно увеличить концентрацию индикатора

Тогда для концентрации индикатора 10^{-3} моль/л ошибка титрования составит:

$$X_{\%} = \frac{3,3 \cdot 10^{-5} (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 0,066 \%$$

