Осадительное титрование

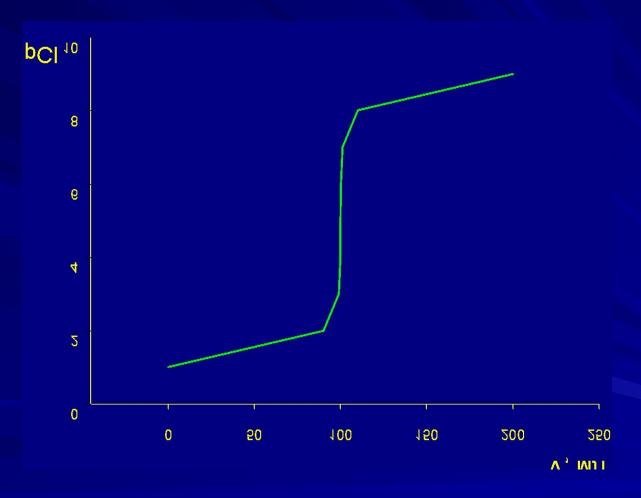
План

- Требования к реакциям осадительного титрования
- Классификация методов осадительного титрования
- Кривые осадительного титрования
- Способы определения КТТ
- Аргентометрия
- Тиоцианатометрия
- Меркурометрия

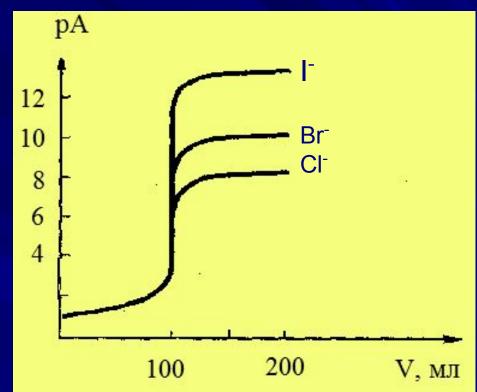
Классификация:

- аргентометрия (AgNO₃);
- тиоцианатометрия (NH₄SCN);
- меркурометрия $(Hg_2(NO_3)_2)_2$ или $Hg_2(CIO_4)_2$;
- гексацианоферратометрия $(K_4[Fe(CN)_6]);$
- сульфатометрия (H₂SO₄);
- бариометрия (BaCl₂);
- плюмбометрия $(Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$).

Кривая титрования строится в координатах рА– V(T).



Зависимость скачка от ПР



AgCl (ПР = $1,78\cdot10^{-10}$) — 2 единицы AgBr (ПР = $5,3\cdot10^{-13}$) — 4 единицы AgI (ПР = $8,3\cdot10^{-17}$) — 8 единиц

Осадительные индикаторы

$$Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl \downarrow$$

$$2 \text{ Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$$

Определение проводят при pH = 6,5-10,3, т.к. в кислой среде (pH<6,5) осадок Ag_2CrO_4 растворяется с образованием дихромат-ионов:

$$2 \text{ Ag}_{2}\text{CrO}_{4} + 2 \text{ H}^{+} + 4 \text{ Ag}^{+} + \text{Cr}_{2}\text{O}_{7}^{2-} + \text{H}_{2}\text{O}_{7}^{2-}$$

В сильно щелочной среде (рН >10,3) образуется бурый осадок оксида серебра:

$$2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ AgOH} \downarrow \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$$

Металлохромные индикаторы

железоаммонийные квасцы $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$

После ТЭ, когда все катионы серебра оттитрованы, прибавление первой избыточной капли титранта приводит к образованию тиоцианатных комплексов железа(III) красного цвета:

$$Fe^{3+} + nSCN^{-} \rightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}$$

Титрование проводят в кислой среде (pH=1) для подавления гидролиза железа(III), поскольку продукты гидролиза также окрашены.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + HOH = [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^{+}$$

$$Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + HOH = [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+$$

Адсорбционные индикаторы HInd H + Ind⁻

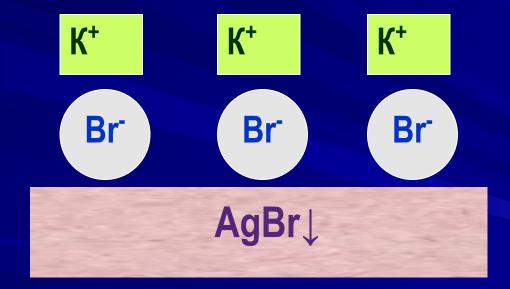
До ТЭ: {m (AgBr)·n Br - (n-x) K+}x-...x K+

В ТЭ: {m (AgBr)}

После ТЭ: {m (AgBr)· n Ag⁺(n-x) Ind⁻}^{x+}...x Ind⁻

До точки эквивалентности

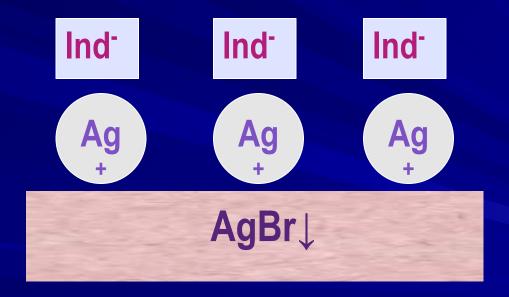
AgBr↓: Br K⁺



После точки эквивалентности

AgBr↓: Ag⁺ Ind⁻

красно-фиолетовый



Аргентометрия

$$Ag^+ + X^- \Leftrightarrow AgX\downarrow$$
,

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

МЕТОДЫ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

- ✓ Метод Гей-Люссака
- Метод Мора
- ✓ Метод Фаянса-Фишера-Ходакова
- Метод Фольгарда

При определении хлоридов по методу Фольгарда возможен перерасход титранта.

При определении йодидов по методу Фольгарда при несоблюдении порядка прибавления реагентов возможна реакция:

$$2 I^{-} + 2 Fe^{3+} \leq I_{2} + 2 Fe^{2+}$$

Тиоцианатометрия

$$Ag^{+} + SCN^{-} \rightleftarrows AgSCN↓$$

$$Hg_{2}^{2+} + 2 SCN^{-} \rightleftarrows Hg_{2}(SCN)_{2}↓$$

После ТЭ титруемый раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III):

Меркурометрия

$$Hg_2^{2+} + 2 X^- \rightleftharpoons Hg_2 X_2^{\downarrow}$$
,

 $Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$

$$Hg_2^{2+} + 2 Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow$$

После ТЭ

$$Hg_2^{2+} + 2 [Fe(SCN)]^{2+} \rightleftharpoons Hg_2(SCN)_2 \downarrow + 2 Fe^{3+}$$