



МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пензенский государственный технологический университет»

Факультет биотехнологии
Кафедра БТБ

Отчет о выполнении реферата: Модуль 2

ТЕМА: «ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ».

Выполнил:
Студент гр.21ХБ16
Мелис Э.

Принял:
Доцент кафедры БТБ
Зиновьев С.В.

Пенза, 2023

СОДЕРЖАНИЕ:

Введение.....	3
1. Суть и классификация методов осадительного титрования.....	4
2. Аргонметрия.....	5
3. Метод Мора.....	5
4. Метод Фаянса-Фишера-Ходакова.....	6
5. Метод Фольгарда.....	7
6. Тиоцианатометрия.....	8
7. Меркурометрия.....	9
8. Сульфатометрия и гексацианоферратометрия.....	10
9. Кривые титрования и их анализ.....	11
Заключение.....	12
Список литературы.....	13

ВВЕДЕНИЕ

Титриметрический анализ (титрование) — метод количественного/массового анализа, который часто используется в аналитической химии, основанный на измерении объёма раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Титрование — процесс определения титра исследуемого вещества. Титрование производят с помощью бюретки, заполненной титрантом до нулевой отметки. Титровать начиная от других отметок не рекомендуется, так как шкала бюретки может быть неравномерной. Заполнение бюреток рабочим раствором производят через воронку или с помощью специальных приспособлений, если бюретка полуавтоматическая. Конечную точку титрования (не следует путать с точкой эквивалентности) определяют индикаторами или физико-химическими методами (по электропроводности, светопропусканию, потенциалу индикаторного электрода и т. д.). По количеству пошедшего на титрование рабочего раствора рассчитывают результаты анализа.

Осадительное титрование — это титриметрический метод анализа, в основе которого лежат реакции образования малорастворимых соединений (реакции осаждения). Требования, предъявляемые к реакциям осаждения в титриметрическом анализе:

1. Достаточно малая растворимость осадков.
2. Быстрое образование осадков при добавлении титранта.
3. Минимальное соосаждение примесей.
4. Наличие индикатора, позволяющего фиксировать конец реакции.

Цель работы: изучить методы осадительного титрования

Для этого рассмотрим понятие осадительного титрования, суть его методов.

1. СУТЬ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ.

Методы осадительного титрования - это методы титриметрического анализа, в которых применяются титранты, которые образуют осадки с определяемыми веществами.

Требования к реакциям и определяемым веществам:

1. Определяемое вещество должно быть хорошо растворимо в воде и должно образовывать ионы, которые были бы активными в реакциях осаждения.
2. Получаемый в реакции осадок должен быть практически нерастворимым ($IP < 10^{-8}$ - 10^{-10} , $S < 10^{-5}$).
3. Результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждение).
4. Выпадение осадка должно происходить достаточно быстро (т.е. не должны образовываться пересыщенные растворы).
5. Должна быть возможность фиксации точки эквивалентности.

Классификация методов осадительного титрования в зависимости от используемых титрантов:

- Аргентометрия (титрант $AgNO_3$);
- Меркурометрия (титрант $Hg_2(NO_3)_2$);
- Тиоцианатометрия (титрант NH_4SCN);
- Сульфатометрия (титранты H_2SO_4 , $BaCl_2$);
- Хроматометрия (титрант K_2CrO_4);
- Гексацианоферратометрия (титрант $K_4[Fe(CN)_6]$).

2. АРГЕНТОМЕТРИЯ.

Метод основан на реакции осаждения ионов Cl^- и Br^- катионами серебра с образованием малорастворимых галогенидов:



При этом используют раствор нитрата серебра. Если же анализируют вещество на содержание серебра, то пользуются раствором хлорида натрия (или калия).

Для понимания процесса аргентометрического титрования большое значение имеют кривые титрования. Интервал скачка при аргентометрическом титровании зависит от концентрации растворов и от произведения растворимости осадка. Чем меньше величина ПР получаемого в результате титрования соединения, тем шире интервал скачка на кривой титрования и тем легче фиксировать конечную точку титрования с помощью индикатора.

3. МЕТОД МОРА

Индикатором служит хромат-ион, который образует красно-кирпичный осадок Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра. При титровании хромат серебра не образуется, пока не будет оттитрован галогенид-ион. Важно правильно выбрать концентрацию хромат-ионов. Если она будет очень мала, потребуется слишком большой избыток ионов серебра для образования заметного визуального осадка. При слишком большой концентрации CrO_4^{2-} образование осадка начинается раньше, чем оттитруется галогенид-ион. В пределах погрешности титрования $\pm 0,1\%$ концентрацию CrO_4^{2-} можно изменять от $0,35 \text{ M}$ до $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (при $c\text{Cl}^- = 0,1 \text{ M}$). На практике обычно создают концентрацию CrO_4^{2-} , равную $0,01 - 0,005 \text{ M}$.

Применение: количественное определение натрия хлорида, калий хлорида, натрия бромида, калий бромида в субстанции лекарственных веществ.

Ограничения применения:

1. Нельзя титровать кислые растворы:
$$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}.$$
2. Нельзя титровать в присутствии аммиака и других ионов, молекул, которые могут выступать лигандами по отношению к ионам аргентума в реакциях комплексообразования.
3. Нельзя титровать в присутствии многих катионов (Ba^{2+} , Pb^{2+} , и др.), которые образуют окрашенные осадки с хромат - ионами CrO_4^{2-} .
4. Нельзя титровать в присутствии восстановителей, которые реагируют с хромат-ионами CrO_4^{2-} , превращая их в ионы Cr^{3+} .
5. Нельзя титровать в присутствии многих анионов (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , S^{2-} и др.), которые с ионами аргентума образуют окрашенные осадки аргентума.

4 .МЕТОД ФАЯНСА-ФИШЕРА-ХОДАКОВА

В процессе титрования поверхность осадка имеет некоторый заряд. Например, при титровании галогенид-ионов раствором нитрата серебра осадок AgCl до ТЭ заряжен отрицательно вследствие адсорбции собственных Cl^- -ионов. После ТЭ осадок перезаряжается и становится положительно заряженным из-за адсорбции Ag^+ -ионов. Если в растворе присутствуют ионы красителя, имеющие определенный заряд, то они могут служить противоионами и придавать осадку окраску. Например, флуоресцеин - слабая органическая кислота желто-зеленого цвета, диссоциирует с образованием аниона, который адсорбируется на положительно заряженном осадке AgCl после ТЭ. При адсорбции окраска красителя изменяется на розовую (возможно, из-за образования малорастворимого комплекса с ионами серебра).

При титровании с адсорбционными индикаторами существенно значение рН, поскольку должна доминировать ионная форма индикатора. Поэтому при титровании в более кислой среде следует использовать краситель с более сильными кислотными свойствами, например дихлорфлуоресцеин вместо флуоресцеина.

Необходимым условием применения адсорбционного индикатора является его способность служить противоионом, но не вытеснять первично-адсорбированный ион осадка.

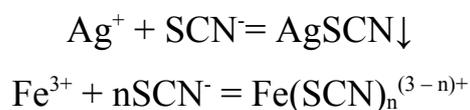
Условия проведения титрования:

1. Кислотность растворов
2. Концентрация реагирующих растворов
3. Учет адсорбционной способности индикаторов и присутствующих в растворе ионов.
4. Титрование вблизи т.э. следует проводить медленно
5. Титрование с адсорбционными индикаторами проводят в рассеянном свете.

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

5.МЕТОД ФОЛЬГАРДА

Метод основан на титровании раствора ионов Ag^+ раствором KSCN в присутствии ионов Fe (III):



После оттитровывания ионов Ag избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} красный комплекс. Обычно создают концентрацию Fe^{3+} около 0,01M. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов этим методом (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}) используют обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра. После образования осадка оттитровывают избыток стандартным раствором KSCN в присутствии раствора хлорида железа (III). При образовании осадков, менее растворимых, чем AgSCN , возможно непосредственное титрование избытка Ag^+ над осадком, но при определении Cl^- более растворимый AgCl может частично перейти в AgSCN , поэтому необходимо отделить его (фильтрованием или добавлением тяжелого органического растворителя, покрывающего осадок и предохраняющего его от контакта с раствором).

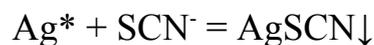
Преимущества метода Фольгарда – возможность титрования:

- в очень кислых растворах;
- в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора (катионы бария, плумбума и др., которые образовывали окрашенные осадки хроматов)

6. ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ.

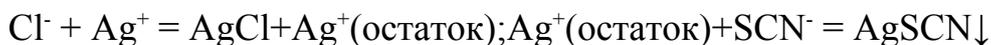
Тиоцианатометрия – это метод осадительного титрования, который базируется на использовании реакций образования труднорастворимых тиоцианатов.

Тиоцианатометрическое титрование основано на осаждении ионов Ag^+ (или Hg_2^{2+}) тиоцианатами:



Определяют Ag^+ или Hg_2^{2+} прямым титрованием раствором тиоцианата NH_4SCN или KSCN .

Тиоцианатометрическое определение галогенов выполняют по *методу Фольгарда*. Суть его можно выразить схемами:



Иначе говоря, к жидкости, содержащей Cl^- , приливают избыток титрованного раствора нитрата серебра. Затем остаток AgNO_3 обратно оттитровывают раствором тиоцианата и вычисляют результат.

Индикатор в методе Фольгарда - насыщенный раствор железоммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Пока в титруемой жидкости имеются ионы Ag^+ прибавляемые анионы SCN^- связываются с выделением осадка AgSCN , но не взаимодействуют с ионами Fe^{3+} . Однако после точки эквивалентности малейший избыток NH_4SCN (или KSCN) вызывает образование кроваво-красных ионов $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$. Вследствие этого удается определить эквивалентную точку.

Тиоцианатометрические определения применяют чаще, чем аргентометрические. Присутствие кислот не мешает титрованию по методу Фольгарда и даже способствует получению более точных результатов, так

как кислая среда подавляет гидролиз соли Fe^{3+} . Метод позволяет определять ион Cl^- не только в щелочах, но и в кислотах. Определению не мешает присутствие Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и некоторых других ионов. Однако если в анализируемом растворе имеются окислители или соли ртути, то применение метода Фольгарда становится невозможным: окислители разрушают ион SCN^- , а катион ртути осаждает его.

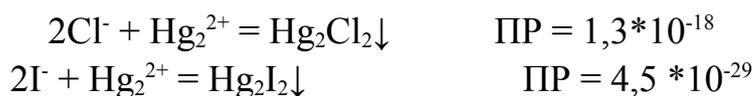
Щелочной исследуемый раствор нейтрализуют перед титрованием азотной кислотой, иначе ионы Fe^{3+} , входящие в состав индикатора, дадут осадок гидроксида железа(III).

Преимущества тиоцианатометрии – возможность титрования:

- в очень кислых растворах;
- в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора (катионы бария, плумбума и др., которые образовывали окрашенные осадки хроматов).

7. МЕРКУРОМЕТРИЯ.

Меркурометрия – это метод осадительного титрования, который базируется на использовании реакций образования трудно растворимых осадком солей ртути (I) Hg_2^{2+} :



Преимущества меркурометрии сравнительно с аргентометрией:

1. Возможность титрования в очень кислых растворах.
2. Титрант более дешевый.
3. Соли Меркурия (I) являются более нерастворимые, поэтому точность и чувствительность титрования высшие, а скачок титрования на кривой значительно больше.
4. Возможность проведения титрований с индикатором дифенилкарбазоном в мутных и окрашенных растворах.
5. Возможно реверсивное титрование солей Меркурия (I) .

Недостаток: соли Меркурия (I) - очень токсичны.

8. СУЛЬФАТОМЕТРИЯ И ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОМЕТРИЯ

Сульфатометрия – метод осадительного титрования, который базируется на использовании реакций образования труднорастворимых солей – сульфатов.

Иногда выделяют *бариметрию* – метод осадительного титрования, который базируется на использовании реакций образования труднорастворимых солей бария.

В основе метода лежит реакция образования осадка барий сульфата:



Определяемые вещества в прямом титровании:

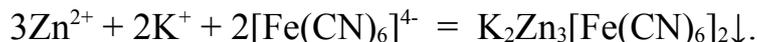
- сульфатной кислотой - содержание бария;
- барий хлоридом или барий нитратом - содержание сульфатов.

Для улучшения осаждения ионов бария применяют как растворитель **50% этанол**.

Иногда, как индикатор применяют натрий родизонат (с солями бария в кислой среде дает красный барий гидрогенродизонат).

Гексацианоферратометрия – метод осадительного титрования, который базируется на использовании реакций образования труднорастворимых гексацианоферратов металлов.

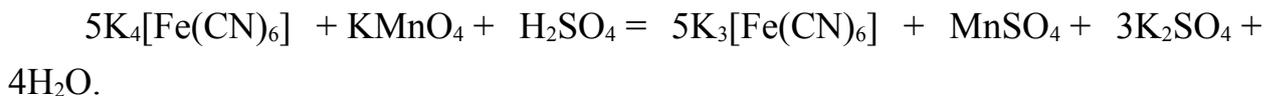
Рассмотрим определение цинка:



Индикатор: дифениламин в присутствии небольшого количества калий гексацианоферрата (III) до изменения окраски из сине-фиолетовой до салатовой.

Титрант: вторичный стандартный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Стандартизация: по станд. раствору KMnO_4 в сульфатнокислой среде:



Индикатор при стандартизации - метиловый фиолетовый (изменение окраски от желто-зеленой до красно-коричневой).

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 - фосфаты-ионы.

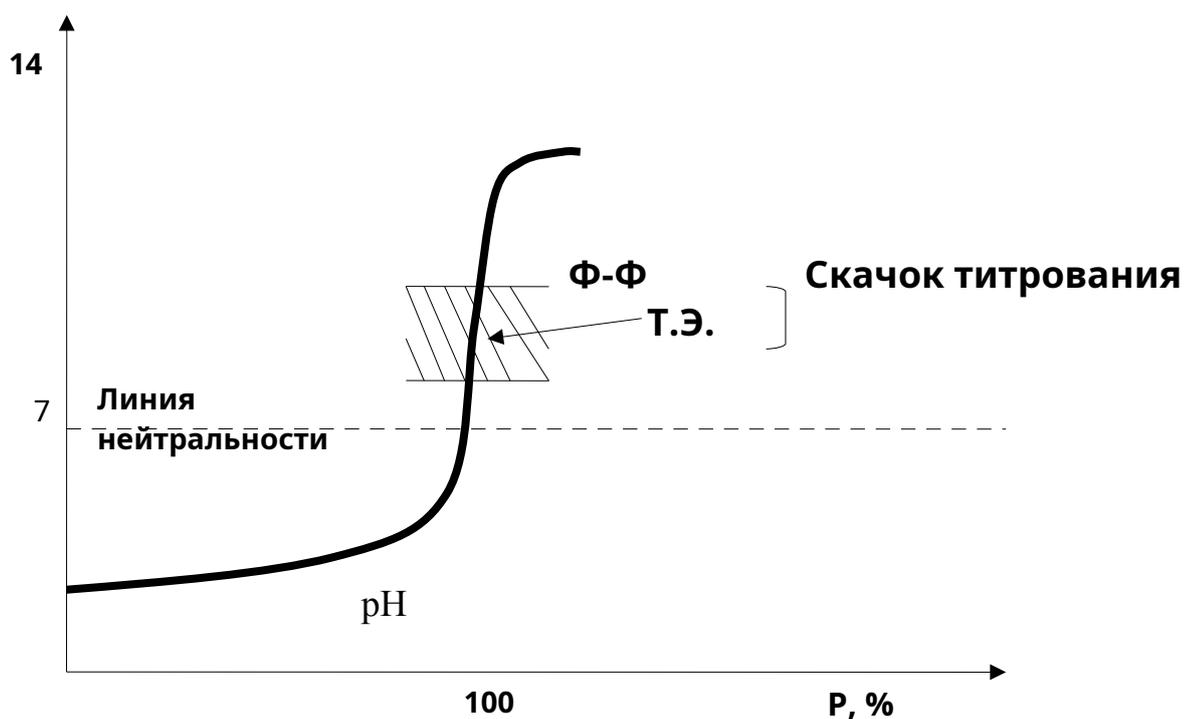
9. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ.

Построение кривых титрования осуществляется на основании расчетов согласно *правилу произведения растворимости*.

$$A_m \cdot B_n = mA + nB \text{ и соответственно } ПР = [A]^m \cdot [B]^n .$$

Кривая титрования строится в координатах, которые показывают изменение концентрации определяемого иона в зависимости от объема добавленного титранта.

Чем больше скачок титрования на кривой, тем более широкие возможности для выбора соответствующего индикатора.



Факторы, которые влияют на величину скачка на кривых осадительного титрования:

1. Концентрация растворов титранта и определяемого иона Чем выше концентрация, тем больше скачок на кривой титрования.
2. Растворимость осадка, который образуется в процессе титрования (чем меньше растворимость, тем больше скачок титрования).
3. Температура. Чем выше температура, тем больше растворимость осадка и тем меньше скачок на кривой титрования. Титрование проводят при комнатной температуре.
4. Ионная сила раствора. Влияние относительно незначительное, так как ионная сила раствора, по сравнению с другими факторами, не так сильно изменяет растворимость осадка; тем не менее, чем выше ионная сила раствора, тем выше растворимость и меньше скачок титрования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В ходе изучения темы «осадительное титрование» были изучены различные методы титрования.

Методы осадительного титрования даёт возможность количественно определять анионы, осаждаемые катионами металлов и катионы, если титровать их анионами.

Были построены кривые титрования, которые позволяют определить пригодность метода для анализа и подобрать нужный индикатор. Эти кривые наглядно показывают зависимость концентрации вещества.

Таким образом, методы позволяют легко оттитровать нужное нам вещество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Ищенко А.А., Аналитическая химия/А.А. Ищенко, -М.: АСАДЕМА, 2004. – 352 с.
2. Ольшанова К.М. Аналитическая химия/К.М. Ольшанова, - М.: Химия, 1980. – 384 с.
3. Ярославцев А.А. Сборник задач и упражнений по Аналитической химии/А.А. Ярославцев, - М.: ВШ, 1979