# **Лабораторне заняття № 13**

**Тема: ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ.**

**Мета:** засвоїти теоретичні основи методів осадження. Вміти готувати титранти, виконувати їх стандартизацію, а також проводити кількісні визначення з використанням методів аргентометрії та роданометрії.

**Теоретичні положення**

Титриметричні методи осадження базуються на використанні при титруванні реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. До розчину досліджуваної речовини додають еквівалентну кількість осаджувача у вигляді стандартного розчину. До реакцій в осаджувальному титруванні пред'являються такі вимоги:

- утворений осад повинен бути практично нерозчинним (ДР<10ˉ10-10ˉ12);

- реакція осадження повинна відбуватися швидко, кількісно,
стехіометрично,без утворення пересичених розчинів;

- у процесі осадження не повинні відбуватись реакції
співосадження;

- повинна бути надійна можливість фіксувати точки
еквівалентності.

Серед титриметричних методів осадження найбільше значення мають аргентометрія, роданометрія, меркурометрія.

* 1. **Аргентометрія**

**Теоретичні положення**

Метод заснований на застосуванні як осаджувача стандартного розчину арґентум нітрату:

Ag++Anˉ→AgAn↓.

Метод застосовується головним чином для кількісного визначення галогенід-іонів, а також для визначення Ag+-іонів. В останньому випадку титрантом є титрований розчин NaCl чи КС1.

**6.1.1 Приготування та стандартизація титранту** **аргентум нітрату**

Робочий розчин AgNО3 застосовується у визначенні за методом Мора. Кристалічний AgNО3 не відповідає вимогам до первинних стандартів. Під дією світла арґентум нітрат розкладається. Робочий розчин AgNО3 є вторинним стандартом, готується не за наважкою AgNО3. Спочатку отримують розчин з приблизною концентрацією 0,1 моль**.**екв/дм3 або 0,05 моль**.**екв/дм3, а потім стандартизують цей розчин за хімічно чистими NaCl чи КС1. Взаємодія між агентум нітратом і хлоридом відбувається за рівнянням:

AgNО3+KСl→AgCl↓+KNО3.

Індикатором для встановлення точки еквівалентності є розчин К2СrО4. Застосування цього індикатора засновано на тому, що при титруванні хлорид-ioнів у присутності СrO42ˉ в першу чергу осаджуються Сlˉ. ДP(AgCl) = 1,78**.**10ˉ10; S(AgCl) = l,2.10ˉ5 моль**.**екв/дм3. Після повного осадження хлорид-іонів надлишкова крапля AgNО3 викликає утворення цегляно-червоного осаду Ag2CrО4. ДP(Ag2CrО4) = 2,1.10ˉ12; S(Ag2CrО4) = 8,1.10ˉ5 моль**.**екв/дм3.

**Приготування титранту AgNО3**

Розраховують наважку арґентум нітрату для приготування заданого об'єму (наприклад, 1000 см3) розчину із заданою молярною концентрацією еквівалента.

Нехай необхідно приготувати 1 дм3 розчину AgNО3 з С(1/1AgNО3) = 0,05 моль**.**екв/дм3. Тоді:

m(AgNO3) **=** С(1/1 AgNО3) ∙ V (AgNО3(p)) ∙ M (1/1AgNО3) =

1000

= 0.05∙1000∙169.87 **=** 8.4935 г

1000

Взяту наважку кількісно переносять у мірну колбу на 1 дм3, розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до мітки колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин може бути злегка мутним, якщо в дистильованій воді, що використана для приготування розчину, були присутні хлорид-іони. У такому разі отриманий розчин слід профільтрувати через щільний фільтр. Профільтрований розчин AgNО3 переносять у склянку із темного скла, закриту скляним корком.

**Стандартизація титранту AgNО3**

Як первинний стандарт використовують титрований розчин NaCl чи КС1. Розраховують масу наважки хімічно чистого КС1 для приготування установочного титрованого розчину калій хлориду заданого об'єму і заданої концентрації. Причому, концентрація установчого розчину повинна бути такого ж порядку, що і концентрація титранту AgNO3.

Нехай треба приготувати 100 см3 титрованого розчину калій хлориду з молярною концентрацію еквівалента 0,05 моль**.**екв/дм3.

m(KCl**)** =$\frac{с(1/1 KCl) ∙ V (KCl (p)) ∙ M (1/1 KCl}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙74,6 }{1000}$ = 0,3730 г

Як вже зазначалося, взяти розраховану масу з точністю до десятитисячних грама неможливо. Тоді беруть наважку так, щоб вона не набагато відрізнялася від розрахованої і уточнюють концентрацію розчину, виходячи з практично взятої маси речовини, за формулою:

С(KCl**)** =$\frac{m( KCl)пр∙1000 }{ V (KCl (p)) ∙ M (1/1 KCl) }$

**Стандартизація титранту AgNО3 за титрованим розчином КС1**

Бюретку заповнюють робочим розчином AgNО3, концентрацію якого треба встановити з точністю до десятитисячних моль**.**екв/дм3. У колбу для титрування піпеткою вносять 10 см3 титрованого розчину КС1, додають близько 1 см3 розчину К2CrO4 (w = 5 %). Титрують розчином AgNО3 при енергійному перемішуванні вмісту колби для встановлення адсорбційної рівноваги. Кінець титрування визначається в той момент, коли жовте забарвлення рідини із скаламученим осадом набуде від одної краплі розчину AgNО3 червонуватий відтінок.

|  |  |
| --- | --- |
| Об’єм титрованого установчого розчину КС1,взятий на титрування, см3 | Об’єм робочого розчину AgNО3, що пішов на титрування, см3 |
| V1 – 10V2 – 10V3 – 10 | V1 –V2 –V3 – |
| Vсер. – 10 | Vсер. – |

С(1/1AgNО3) ∙ V(AgNО3(p)) = С(1/1КС1) ∙V(KCl(p))

С(1/1AgNО3) =$ \frac{с(1/1КС1) ∙V(KCl(p))}{V(AgN03(p))}$

* + 1. **Приготування та стандартизація титранту амоній роданіду**

Робочий розчин NH4SCN застосовується у титриметричних визначеннях за методом Фольгарда. Роданіди легко окиснюються, не відповідають вимогам до первинних стандартів. Тому за наважкою приготувати стандартний робочий розчин неможливо. У роданометричному методі Фольгарда титриметричного аналізу застосовують стандартні розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату з молярними концентраціями еквівалента 0,1 моль**.**екв/дм3 чи 0,05 моль**.**екв/дм3. У методі Фольгарда робочим розчином є також розчин арґентум нітрату. Методом прямого титрування визначають Ag+-ioни та SCN--іони у присутності індикатора – солей Fe(III) у вигляді залізо амонійного галуну NH4Fe(SО4)2∙12Н2О.

Визначення солей Аргентуму засновано на реакції:

Ag++SCN→AgSCN↓; ДP(AgSCN)=l,l.10-12.

Після повного осадження Ag+ -іонів надлишкова крапля титранту реагує з Ре3+-іонами з утворенням водорозчинних комплексів, що містять йони [Fe(SCN)]2+, [Fe(SCN)2]+, [Fe(SCN)6]3-, а також [Fe(SCN)3].

Непрямий метод Фольгарда передбачає пряме титрування досліджуваного іона розчином AgNО3, але до досліджуваного розчину галогеніду, підкисненого нітратною кислотою, додають індикатор – розчин залізоамонійного галуну та невелику кількість (близько 0,1см3) розчину NH4SCN та титрують до зникнення червоного забарвлення [Fe(SCN)3], що утворюється при взаємодії Fе3+-іонів з SCN--ioнами.

Спочатку Ag+-іони взаємодіють з галогенід-іонами:

Ag++Hal-→AgHal↓

Надлишкова крапля реагенту AgNО3 взаємодіє з забарвленим [Fe(SCN)3], внаслідок чого розчин над осадом знебарвлюється:

[Fe(SCN)3] + 3Ag+→3AgSCN↓+ Fe3+.

У методі зворотного титрування використовується 2 титранти – розчин AgNО3 та розчин NH4SCN або KSCN.

До розчину галогеніду, що аналізується, додають у надлишку певний об'єм стандартного розчину AgNО3:

Ag++Hal-→AgHal↓

Надлишок Ag+-іонів відтитровують стандартним розчином NH4SCN у присутності індикатора – розчину залізоамонійного галуну:

Ag+ + SCN- →AgSCN↓;

Fe3++ 3SCN-→ [Fe(SCN)3].

У кінцевій точці титрування розчин над осадом забарвлюється в червоний колір.

**Приготування титранту амоній роданіду**

Розраховують масу наважки кристалічного NH4SCN для приготування заданого об’єму робочого розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента. Нехай треба приготувати 1 дм3 робочого розчину NH4SCN з молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль**.**екв/дм3.

m(NH4SCN) = $\frac{с(1/1 NH4SCN) ∙ V(NH4SCN(p)) ∙ M(1/1 NH4SCN)}{1000}$ = $\frac{0,05∙1000∙76}{1000}$ = 3,8 г

Отриману наважку переносять у мірну колбу на 1 дм3, розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до мітки колби, ретельно перемішують.

**Стандартизація отриманого титранту NH4SCN**

Розчин NH4SCN, концентрацію якого треба встановити, вносять у бюретку. Розчин AgNО3 з установленою концентрацією відбирають піпеткою 10 см3 в колбу для титрування, додають близько 0,5 см3 індикатора – розчину залізоамонійного галуну і титрують розчином NH4SCN енергійно перемішуючи вміст колби до появи червонуватого забарвлення розчину, яке не зникає протягом 30 секунд.

|  |  |
| --- | --- |
| Об’єм титрованого розчину AgNО3,взятий на титрування, см3 | Об’єм робочого розчину NH4SCN, що пішов на титрування, см3 |
| V1 – 10V2 – 10V3 – 10 | V1 –V2 –V3 – |
| Vсер. – 10 | Vсер. – |

 С(1/1NH4SCN) =$\frac{c(1/1AgNO3) ∙ V(AgNO3(p)) }{V(NH4SCN\left(p\right))}$

**6.1.3. Аргентометричне визначення хлоридів і бромідів за методом Мора**

Цей метод застосовується тільки для визначення хлоридів і бромідів і непридатний для визначення йодидів і роданідів, титрування яких супроводжується утворенням колоїдних систем і адсорбцією, що унеможливлює встановлення кінцевої точки титрування. Метод не можна застосовувати в кислих і сильно лужних середовищах. У кислому середовищі індикатор цього методу К2СrO4 переходить у К2Сr2O7, який утворює при взаємодії з робочим розчином AgNO3 червоний осад Ag2Cr2O7, що розчиняється в кислоті. У сильно лужному середовищі утворюється AgOH і Ag2O. Тому рН середовища при титруванні за цим методом повинен бути не меншим 6,5 і не більше 10. Іони, які утворюють з хромат-іонами осади відповідних хроматів, заважають визначенню за методом Мора. За цим методом не можна титрувати забарвлені розчини, що маскують забарвлення арґентум хромату в точці еквівалентності. Титруванню за цим методом заважають також аніони, які з Ag+-ioнами робочого розчину утворюють малорозчинні сполуки.

Для дослідження беруть кристалічний NaCl, NaBr, КС1, KBr. Для приготування розчинів цих речовин із заданим об’ємом і молярною концентрацією еквівалентів розраховують наважки. Нехай заданий об'єм – 100 см3, молярна концентрація еквівалента повинна бути такого ж порядку, як і концентрація приготованого робочого розчину AgNО3, тобто 0,05 моль**.**екв/дм3.

m(NaCl**)** = $\frac{с(1/1 NaCl) ∙ V (NaCl (p)) ∙ M (¹/1 NaCl)}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙58.5 }{1000}$ = 0,2925 г

m(KCl**)** = $\frac{с(1/1 KCl) ∙ V (KCl (p)) ∙ M (¹/1 KCl)}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙74,6 }{1000}$ = 0,3730 г

m(NaBr**)** = $\frac{с(1/1 NaBr) ∙ V (NaBr (p)) ∙ M ( ¹/1NaBr)}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙103 }{1000}$ = 0,5150 г

m(KBr**)** = $\frac{с(1/1 KBr) ∙ V (KBr (p)) ∙ M (¹/1 KBr)}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙119 }{1000}$ = 0,5950 г

m(бюкса) -

m(бюкса з наважкою) -

m(наважки) -

Взяту наважку без втрат переносять у мірну колбу на 100 см3, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Бюретку заповнюють робочим розчином AgNO3. Відбирають піпеткою 10 см3 приготованого розчину хлориду в колбу для титрування, додають до цього розчину близько 1 см3 розчину К2СrO4 (w=5 %) і титрують енергійно перемішуючи вміст колби до переходу жовтого забарвлення до червоного відтінку від однієї краплі розчину AgNО3.

|  |  |
| --- | --- |
| Об’єм розчинів відповідного галогеніду,взятий на титрування, см3 | Об’єм робочого титрованого розчину NH4SCN, що пішов на титрування, см3 |
| V1 – 10V2 – 10V3 – 10 | V1 –V2 –V3 – |
| Vсер. – 10 | Vсер. – |

 Розрахунки для NaHal чи КHal:

С(1/1NaHal)= $\frac{с(1/1AgNO3 ) ∙ V (AgNО3(p))}{ V\left(NaHal\left(p\right)\right)}$;

m(NaHal) = $\frac{с\left(1/1 NaHal \right)∙ V \left(NaHal\left(p\right)\right)загальн. ∙M\left(1/1 NaHal \right)}{ 1000}$;

w(NaHal)= $\frac{m(NaHal)}{m(наважки)}$ ∙100%;

**6.1.4 Роданометричне визначення галогенідів (метод Фольгарда)**

За методом Фольгарда можна визначити також йодиди. Розрахунки наважок кристалічних NaI i KI для отримання розчинів об’ємом по 100 см3 з молярними концентраціями еквівалентів0,05 моль**.**екв/дм3.

m(NaI)= $\frac{с\left(1/1 NaI \right)∙ V \left(NaI\left(p\right)\right) ∙M\left(1/1 NaI \right)}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙150}{1000}$ = 0,750 г

m(KI)= $\frac{с\left(1/1 KI \right)∙ V \left(KI\left(p\right)\right) ∙M\left(1/1 KI \right)}{ 1000}$ = $\frac{0.05∙100∙166}{1000}$ = 0,830 г

m(бюкса) -

m(бюкса з наважкою) -

m(наважки) -

Взяту наважку галогеніду без втрат переносять у мірну колбу на 100 см3, розчиняють у дистильованій воді, доводять дистильованою водою до мітки колби і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 10 см3 приготованого розчину в колбу для титрування, додають із бюретки завідомо надлишок (точно 20 см3) робочого розчину AgNО3. Після цього у колбу для титрування вносять близько 1 см3 розчину залізоамонійного галуну. Не відфільтровуючи осад арґентум йодиду, вміст колби титрують робочим титрованим розчином NH4SCN, яким заповнена інша бюретка. Титрування продовжують до появи не зникаючого червонуватого забарвлення розчину від доданої одної краплі розчину амоній роданіду.

|  |  |
| --- | --- |
| Об’єм розчинів NaІ чи КІ,взятий на титрування, см3 | Об’єм робочого титрованого розчину NH4SCN, що пішов на титрування, см3 |
| V1 – 10V2 – 10V3 – 10 | V1 –V2 –V3 – |
| Vсер. – 10 | Vсер. – |

Розрахунки для NaІ чи КІ:

С(1/1NaI**)** =$\frac{с\left(1/1AgNO3\right)∙ V \left(AgNО3\left(p\right)\right)- с(1/1 NH4SCN) ∙ V(NH4SCN(p))}{ V\left(NaI(алікв)\right)}$

m(NaI) = $\frac{с\left(1/1 NaI \right)∙ V \left(NaI\left(p\right)\right)загальн. ∙M\left(1/1 NaI \right)}{ 1000}$

w(NaI) = $\frac{m(NaI)}{m(наважки)}$ ∙100%