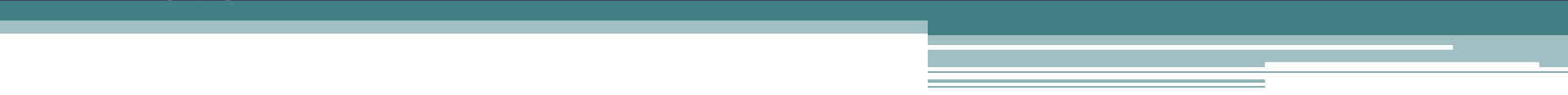


Осадительное титрование.

Часть I



Сущность метода

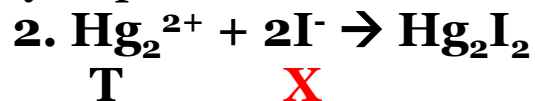
Осадительное титрование – метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.

Метод – фармакопейный.

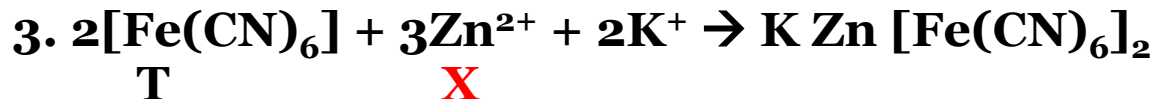
Примеры осадительного титрования:



Титрование ведут до прекращения выпадения осадка AgCl; в этот момент количество титранта Т, израсходованного на титрование, эквивалентно количеству определяемого вещества X.



Титрование прекращают при окончании образования осадка иодида ртути(1).



Титрование заканчивают при прекращении образования осадка.

КТТ фиксируют: 1. Индикаторный способ
2. Безындикаторный способ.

Требования предъявляемые к реакциям

1. Определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакции осаждения с титрантом.
2. Реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически. Побочные реакции и процессы соосаждения титранта или определяемого вещества с образующимся осадком должны отсутствовать.
3. Реакция должна протекать практически до конца (произведение растворимости $K_s < 10^{-8}$, в этом случае реакция протекает практически не менее чем на 99,99%.)
4. Осадок должен выпадать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

Классификация методов осадительного титрования по природе титранта

- аргентометрия (AgNO_3),
- тиоцианатометрия (KNCS или NH_4NCS),
- меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$),
- гексацианоферратометрия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$),
- сульфатометрия (H_2SO_4)
- бариметрия (BaCl_2).
- менее распространенные, методы осадительного титрования, например, висмутометрия.

Способы проведения осадительного титрования

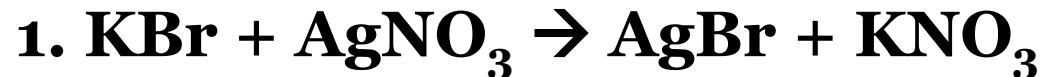
I. Прямым аргентометрическим титрованием

определяют, в частности, галогенид-ионы, титруя анализируемый раствор, содержащий эти ионы, стандартным раствором титранта-осадителя:

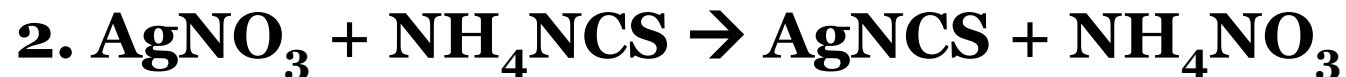


II. Обратным осадительным титрованием

определяют бромид-ионы в бромиде калия:



X *избыток*

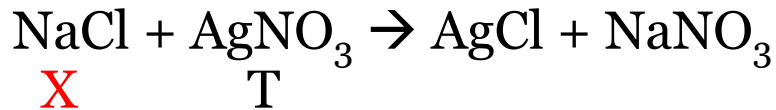


остаток *T*

Кривые осадительного титрования

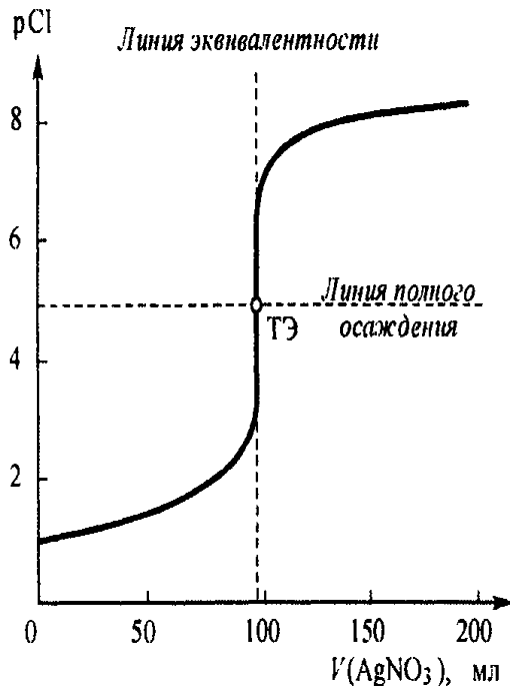
- Кривая осадительного титрования — графическое изображение изменения концентрации определяемого вещества (или титранта) в зависимости от объема прибавленного титранта (или определяемого вещества).
- Кривые осадительного титрования строят в координатах $pM-V(T)$ или $pA-V(T)$:
 $pM = -\lg[M^{n+}]$;
 $pA = -\lg[A^{n-}]$;
- Вместо объема прибавленного титранта при построении кривых осадительного титрования используют также степень оттитрованности раствора f , представляя кривую осадительного титрования в координатах $pM-f$.

Расчет и построение кривых осадительного титрования



Расчет $p\text{Cl}$ исходного раствора

$$p\text{Cl} = -\lg [\text{Cl}^-]$$



Расчет $p\text{Cl}$ раствора до ТЭ

$$p\text{Cl} = -\lg [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = [c(\text{X})V(\text{X}) - c(\text{T})V(\text{T})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})]$$

Расчет $p\text{Cl}$ раствора в ТЭ

$$K_s^0(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad [\text{Cl}^-]^2 = K_s^0(\text{AgCl})$$

$$p\text{Cl} = -\lg [\text{Cl}^-] = -\lg \sqrt{K_s^0(\text{AgCl})}$$

Расчет $p\text{Cl}$ раствора после ТЭ

$$p\text{Cl} = K_s^0(\text{AgCl}) - p\text{Ag}$$

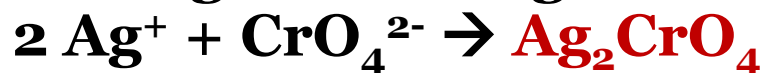
$$[\text{Ag}^+] = [c(\text{T})V(\text{T}) - c(\text{X})V(\text{X})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})]$$



Осадительные индикаторы

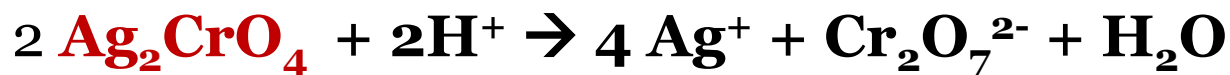
Индикаторы, которые выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее.

Пример осадительного индикатора - хромат калия K_2CrO_4 , предложенный Мором для аргентометрического титрования хлорид-ионов нитратом серебра:



Определение проводят при $pH = 6.5 - 10.3$

В сильно кислых средах ($pH < 6.5$):



В щелочных средах ($pH > 10.5$):



Металлохромные индикаторы

Индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи ТЭ.

Примером может являться соль железа(III) — применяется для тиоцианатометрического определения катионов серебра Ag^+ и для аргентометрического определения галогенидов способом обратного титрования. Обычно в качестве соли железа(III) используют железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

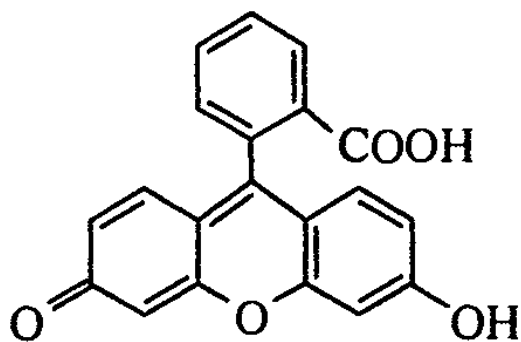


Титрование проводят в кислой среде, для подавления гидролиза железа (III), поскольку продукты гидролиза также окрашены.

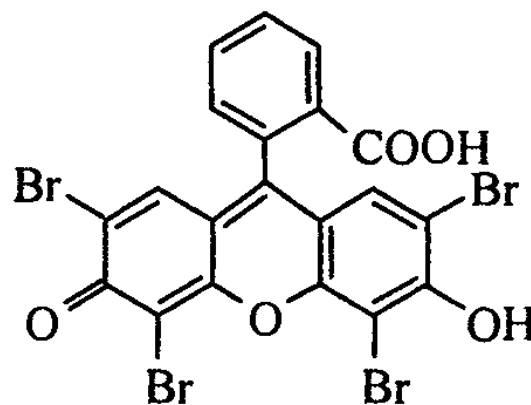
Адсорбционные индикаторы

Индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в ТЭ или вблизи ее. Индикаторы этого типа — органические вещества, которые адсорбируются осадком в ТЭ и окрашивают его, а до ТЭ — не адсорбируются. Они являются слабыми протолитами кислотного или основного характера.

Адсорбционные индикаторы



флуоресцеин



эозин

Индикатор	Цвет в растворе	Цвет на поверхности осадка
Флуоресцеин	Желто-зеленый	Розовый
Эозин	Желтовато-красный	Красно-фиолетовый

Механизм действия адсорбционных индикаторов

До ТЭ растворе имеются неоттитрованные хлорид-ионы, которые адсорбируются на поверхности осадка AgCl , так как осадки в первую очередь адсорбируют из раствора те ионы, которые входят в их состав. Поверхность осадка AgCl вследствие адсорбции хлорид-ионов оказывается отрицательно заряженной. Отрицательный заряд препятствует адсорбции на поверхности осадка также отрицательно заряженных анионов индикатора Ind^- , которые остаются в растворе. В диффузном слое около отрицательно заряженной поверхности осадка находятся катионы, присутствующие в растворе: Na^+ и H_3O^+ .

После достижения ТЭ, когда практически все хлорид-ионы оттитрованы и перешли в осадок, дальнейшее прибавление титранта — раствора AgNO_3 — приводит к появлению в растворе избыточных катионов серебра Ag^+ . Из всех ионов, имеющих в растворе, эти катионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в первую очередь, так как осадки прежде всего адсорбируют те ионы, которые входят в их состав.

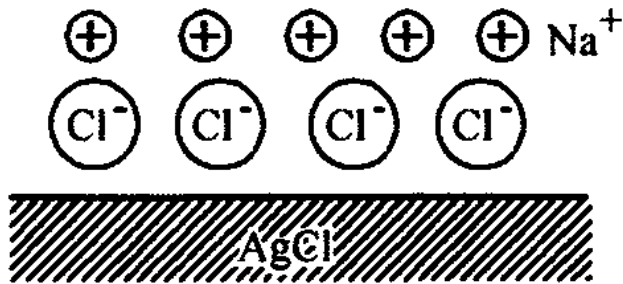
Адсорбция катионов серебра на поверхности осадка AgCl приводит к появлению положительного заряда на поверхности осадка, вследствие чего на ней адсорбируются уже отрицательно заряженные анионы индикатора Ind^- . При адсорбции на поверхности осадка анионы индикатора образуют с катионами серебра адсорбционный комплекс красно-розового цвета.

Таким образом, после ТЭ происходит изменение цвета осадка AgCl из желтого в красно-розовый.

Механизм действия адсорбционных индикаторов

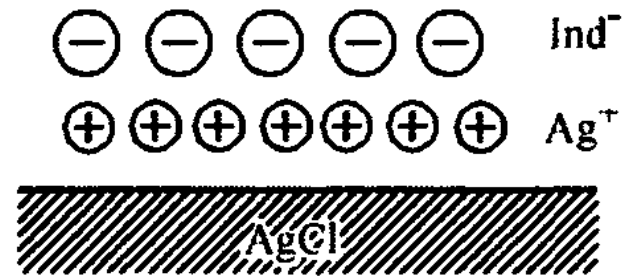


T **X**



a

до ТЭ



b

после ТЭ

Условия применения адсорбционных индикаторов

1. Концентрация реагирующих растворов. Изменение цвета индикатора при его адсорбции на поверхности осадка после ТЭ заметно тем отчетливее, чем больше поверхность осадка. Следует исключать условия, благоприятствующие коагуляции осадков, сокращению их поверхности.
2. Кислотность раствора.
3. Учет адсорбционной способности индикаторов. Индикатор не должен адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ионов, так как в противном случае раствор окажется недотитрованным.
4. Скорость титрования. Адсорбция индикатора — обратимый процесс, протекает во времени. Поэтому титрование вблизи ТЭ следует проводить медленно.
5. Титрование в присутствии адсорбционных индикаторов ведут в рассеянном свете, поскольку при большой поверхности осадка и наличии светочувствительных катионов серебра и анионов индикатора ускоряется фотохимическое разложение соединений серебра.