

Лекція 1.7

Осаджувальне титрування.

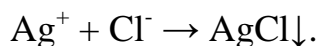
План

1. Методи аргентометрії.
2. Метод Мора.
3. Метод Фольвгарда
4. Метод Фаянса

1. Метод аргентометрії.

В методі осаджувального титрування використовують реакції, в результаті яких утворюються малорозчинні сполуки сталого складу. Найважливішими вимогами, які висувають до цих реакцій, є невелике значення добутку розчинності осаду та його швидке утворення.

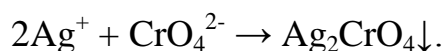
Найширше в кількісному аналізі використовують методи, що базуються на утворенні малорозчинних галогенідів Аргентуму (аргентометрія), наприклад хлориду:



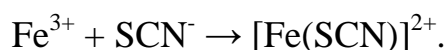
Як відомо, зміну певних параметрів розчину від об'єму добавленого титранту в процесі титрування виражають за допомогою кривих титрування. Наприклад, криву аргентометричного титрування хлорид-іонів можна побудувати за залежністю $p\text{Cl}$ ($p\text{Cl} = -\lg C_{\text{M}}(\text{Cl}^-)$) від об'єму добавленого робочого розчину аргентум нітрату. У точці еквівалентності спостерігається стрибок титрування, який дає змогу встановити кінцеву точку титрування і підібрати необхідний індикатор. Слід зазначити, що величина стрибка титрування залежить від значення добутку розчинності утвореної малорозчинної сполуки.

Для встановлення точки еквівалентності в методі аргентометрії використовують кілька типів індикаторів. Наприклад, визначення хлоридів за методом Мора проводять використовуючи як індикатор калій хромат K_2CrO_4 ,

який у точці еквівалентності утворює цегляно-червоний осад аргентум хромату:



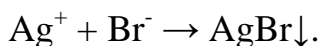
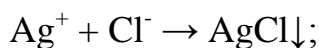
Під час визначення галогенід-іонів за методом Фольгарда використовують солі Феруму(III), які за наявності тіоціанат-іонів утворюють комплексний катіон червоного кольору:



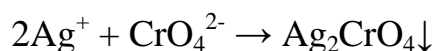
Крім того, використовують індикатори, які здатні адсорбуватися на осаді і при цьому змінювати своє забарвлення. Наприклад, для визначення хлоридів методом Фаянса використовують флуоресцеїн, а бромідів та йодидів – еозин.

2. Метод Мора.

Цей метод визначення хлоридів і бромідів найпростіший. Як робочий розчин використовують розчин аргентум нітрату AgNO_3 , який кількісно швидко реагує з хлорид- та бромід-іонами з утворенням малорозчинних сполук:

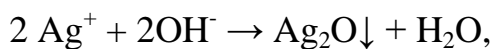


Точку еквівалентності визначають за допомогою калій хромату, який утворює малорозчинну сіль Ag_2CrO_4 червоного кольору лише після осадження хлоридів і бромідів за рівнянням:



Це пояснюється тим, що Ag_2CrO_4 характеризується більшою розчинністю (10^{-4} моль/дм³), ніж AgCl ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) і AgBr ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³). Під час титрування спочатку випадають осад броміду і хлориду аргентуму, а потім аргентум хромат. При цьому для запобігання передчасному утворенню осаду Ag_2CrO_4 , яке може бути спричинене надлишком індикатора, слід брати однакові кількості калій хромату (0,5 – 1 см³ 5%-го розчину K_2CrO_4).

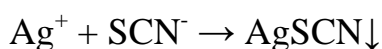
Недоліком цього методу є те, що визначення можна проводити лише в нейтральному середовищі, оскільки в лужному розчині відбувається утворення осаду аргентум оксиду:



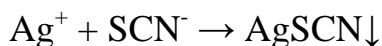
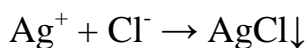
а в кислотному середовищі осад аргентум хромату розчиняється. Крім того, визначення не можливе за наявності іонів Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , що утворюють осади з хромат-іонами.

3. Метод Фольгарда.

У методі Фольгарда використовують два робочих розчини – аргентум нітрат AgNO_3 і амоній тіоціанат NH_4SCN . В основі цього методу лежить реакція утворення осаду під час взаємодії йонів Аргентуму і тіоціанат-іонів:



Визначення галогенід-іонів проводять за методикою оберненого титрування, за якою до аналізованого розчину додають надлишок робочого розчину аргентум нітрату (точний об'єм), а потім аргентум нітрат, що не прореагував, титрують робочим розчином амоній роданіду:



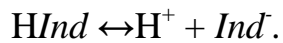
Кінець титрування визначають за допомогою індикатора – залізоамонійного $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, що містить йон Феруму(III), і тому в точці еквівалентності утворюється комплексна сполука з тіоціанат-іонами, забарвлена в червоний колір. Використовують насичений водний розчин індикатора, підкислений нітратною кислотою, який додають до аналізованого розчину в об'ємі 1-2 см³.

Перевагою методу Фольгарда перед методом Мора є можливість визначення галогенід-іонів у кислому середовищі.

4. Метод Фаянса.

У методі Фаянса для встановлення точки еквівалентності використовують адсорбційні індикатори, наприклад флуоресцеїн, який застосовують для визначення хлоридів.

Принцип дії цього індикатора полягає в тому, що флуоресцеїн є слабкою кислотою і у водних розчинах здатний дисоціювати за схемою



У процесі титрування утворюється осад аргентум хлориду, який до досягнення точки еквівалентності адсорбує хлорид-іони і набуває негативного заряду, що перешкоджає адсорбції йонів індикатора. Після повного зв'язування хлорид-іонів у розчині утворюється надлишок катіонів Аргентуму, які в свою чергу починають адсорбуватися на поверхні осаду, надаючи йому позитивного заряду. Це зумовлює адсорбцію аніонів індикатора і появу рожевого забарвлення осаду.

Перевагою цього методу є те, що ним можна визначати йодид-іони прямим титруванням, використовуючи один робочий розчин.