

# Лекция 4

## Теоретические основы осадительного титрования

# *Часть 1*

*Гетерогенное равновесие  
осадок - насыщенный раствор*

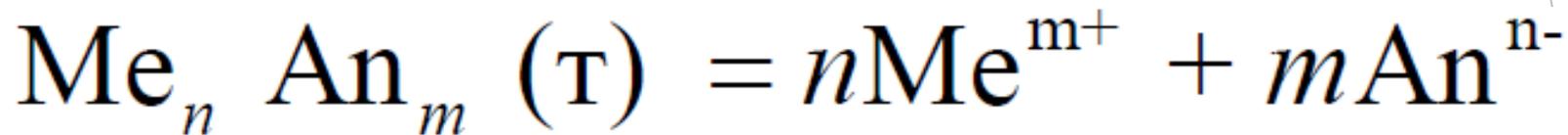
В аналитической химии, помимо гомогенных систем, используются **гетерогенные системы**.

Прежде всего это **реакции осаждения** в которых существует **равновесие** между **осадком**, образующимся при осаждении, и **раствором**, соприкасающимся с осадком соответствующего вещества.

**Насыщенный раствор** - раствор, находящийся в **динамическом равновесии** с соответствующей твердой фазой.

В насыщенном растворе скорость растворения осадка, **равна** скорости осаждения растворенных ионов на поверхности.

Количественно равновесие осадка с его насыщенным раствором:



*Константа равновесия*

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Me}}^n \cdot a_{\text{An}}^m}{a_{\text{Me}_n\text{An}_m}} \cdot$$

**Активность** твердого соединения постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K_S^\circ = K^\circ \cdot a_{\text{Me}_n\text{An}_m} = a_{\text{Me}}^n \cdot a_{\text{An}}^m$$

$K_S^\circ$  - *термодинамическое произведение растворимости*, или *произведение активности*

Связь активности с коэффициентом активности и ионной силой раствора

$$a = c \cdot \gamma \quad \lg \gamma = \frac{-0.5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

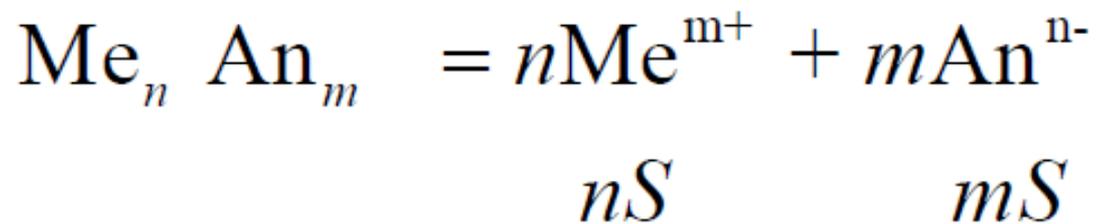
Для **приближенных расчетов** вместо активностей можно использовать **равновесные концентрации ионов** малорастворимого соединения в его насыщенном растворе.

$K_s$  - *произведение растворимости*, или *концентрационное произведение растворимости*

$$K_s(\text{Me}_n\text{An}_m) = [\text{Me}]^n [\text{An}]^m$$

**Растворимость (S)** - это равновесная концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Если в растворе находятся только ионы осадка **S (моль/л)**.

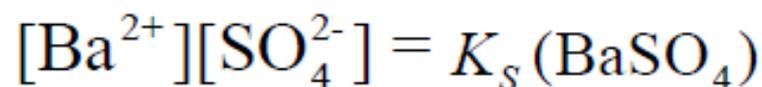


$$K_s = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}$$

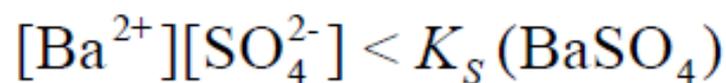
$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n m^m}}$$

## Условие выпадения осадка

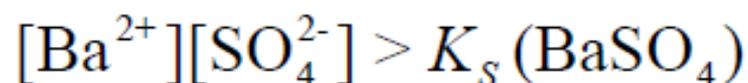
**Насыщенный раствор** - произведение концентраций его ионов достигает величины произведения растворимости.



**Ненасыщенный раствор** - концентрация растворенного вещества ниже, чем в насыщенном, а ионное произведение меньше произведения растворимости:



**Пересыщенный раствор** - ионное произведение превысит произведения растворимости, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из раствора в твердую фазу.



Малорастворимый электролит будет осаждаться до тех пор, пока ионное произведение не станет равным произведению растворимости осадка.

Затем устанавливается равновесие между осадком и раствором, и осаждение прекращается.

Не существует веществ, абсолютно не растворимых в воде. При осаждении в растворе всегда остается какое-то количество ионов, отвечающих величине произведения растворимости.

*Практически полное осаждение* - количество ионов ( $< 10^{-6}$  моль/л) и выполнению последующих аналитических реакций не мешает.

# Факторы, влияющие на растворимость

## ► Температура

Процесс растворения эндотермический, необходимы большие затраты энергии для разрушения кристаллической решетки.

*Повышение температуры ведет к увеличению растворимости.*

## ► Влияние растворителя

Подобное растворяется в подобном

## ► Влияние сильных электролитов

1. *Не имеющего* общего иона с осадком

**Солевой эффект** - присутствие сильного электролита, *не имеющего* с осадком одноименного иона, *увеличивает растворимость* за счет снижения активности ионов в растворе.

2. *Имеющего* общий ион с осадком

*Растворимость* осадка *уменьшается* вследствие увеличения концентрации одного из ионов малорастворимого соединения в растворе.

# Факторы, влияющие на полноту осаждения

- ▶ *Растворимость осаждаемого соединения*

Осаждение будет **более полным**, чем **менее растворимо** то соединение, в виде которого осаждается данный ион.

- ▶ *Влияние осадителя*

Полуторный избыток осадителя

## ► *Дробное (фракционированное) осаднение*

Осаждение ионов из их смеси происходит в **той последовательности**, в какой **достигаются произведения растворимости** малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива.

## ► *Значение pH раствора*

Для малорастворимых гидроксидов.

Важно знать pH начала и конца осаждения, чтобы знать выпадет ли осадок и будет ли его осаждение практически полным.

## ***Часть 2***

# ***Основы осадительного титрования***

**Тип реакции** - реакция осаждения

**Титрант** - осадитель

**Определяемое** - осаждаемое вещество

**Наиболее широкое применение:**

Аргентометрическое

титрант -  $\text{AgNO}_3$ ;

Тиоцианатометрическое

титрант -  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ;

Меркурометрическое

титрант -  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ;

## Требования к реакциям осаждения:

- осадок должен быть практически нерастворимым, растворимость не должна превышать  $10^{-5}$  моль/л
- выпадение осадка должно происходить достаточно быстро
- результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждения)
- должна быть возможность фиксирования точки эквивалентности при титровании

## Кривые осадительного титрования

Кривые титрования представляют собой **зависимость** изменения **концентрации** определяемого вещества в титруемой смеси от **объема** добавленного титранта.

*Концентрации представляют в виде*

$$pAn^- = - \lg[An^-] \quad (pCl^- = - \lg[Cl^-])$$

или

$$pK^+ = - \lg[K^+] \quad (pAg^+ = - \lg[pAg^+])$$

## **1. до начала титрования**

определяется исходной концентрацией ионов определяемого вещества

## **2. до точки эквивалентности**

определяется концентрацией ионов определяемого вещества, не прореагировавших с титрантом

## **3. в точке эквивалентности**

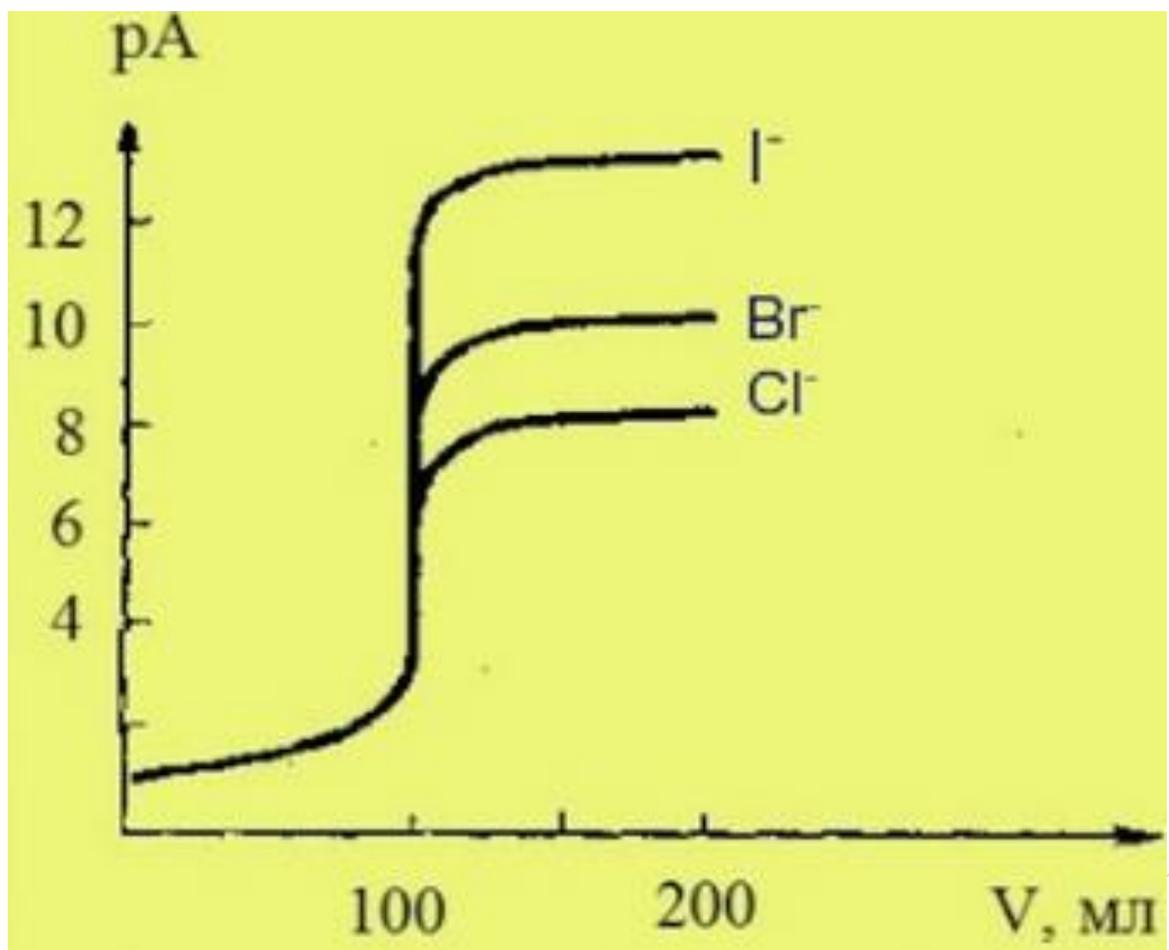
все определяемые ионы осадились, концентрация малорастворимого соединения определяется растворимостью осадка

## **4. после точки эквивалентности**

концентрация определяемого иона будет определяться растворимостью малорастворимого соединения в присутствии избытка титранта

# Кривые титрования

определения галогенов аргентометрией



## Факторы влияющие на величину скачка

- **Концентрация определяемого иона и титранта**

Чем больше концентрация, тем больше скачок

- **Растворимость осадка**

Чем больше растворимость ( $K_s$ ) тем меньше скачок

- **Температура**

Чем выше температура, тем больше растворимость и меньше скачек

- **Ионная сила раствора**

Чем выше ионная сила раствора, тем выше растворимость и меньше скачок

# Способы фиксации точки эквивалентности

## *Осадительные индикаторы*

Образуют с титрантом цветные осадки.

*Условия:*

- осадок титранта В с индикатором Ind должен быть **более растворимым**, чем осадок титранта с определяемым веществом А, т. е.  $S_{В Ind} > S_{В А}$ ;

Иначе титрант образует цветной осадок с индикатором в начале процесса титрования

- осадок с индикатором **должен образовываться** в пределах скачка титрования.

Иначе возрастает погрешность определения.

## *Адсорбционные индикаторы*

Индикаторы (*флуоресцин и эозин*) в растворах диссоциируют, образуя легко поляризуемые окрашенные ионы, которые адсорбируются осадками, образующимися при титровании.

Адсорбция окрашенного индикатора поверхностью осадка приводит к изменению его окраски.

*Флуоресцин* в растворе **зелено-желтый**, на поверхности осадка **розовый**.

## Металлохромные индикаторы

Дают с титрантом цветной комплекс.

Устойчивость этого комплекса **должна быть меньше**, чем устойчивость осадка с определяемым компонентом, получающегося при осадительном титровании, иначе комплекс будет образовываться раньше осадка.

Из металлохромных индикаторов **соли железа (III)**.

Применение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в качестве индикатора основано на способности  $\text{Fe}^{3+}$  образовывать с  $\text{SCN}^-$ -ионами растворимые в воде комплексные ионы, окрашенные в интенсивно красный цвет.