



**Лекция 27**  
**Осадительное титрование**

## План

1. Сущность и классификация методов осадительного титрования.
2. Кривые титрования и их анализ.
3. Индикаторы методов осаждения.
4. Аргентометрия.
5. Тиоцианатометрия.
6. Меркурометрия.
7. Сульфатометрия.
8. Гексацианоферратометрия.

# 1. Сущность и классификация методов осадительного титрования.

- *Осадительное титрование* - метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.
- Метод - фармакопейный.

# Требования к реакциям и определяемым веществам:

- Определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде и давать ион, который был бы активным в реакции осаждения.
- Получаемый в реакции осадок должен быть практически нерастворимым ( $PP < 10^{-8}$ ,  $S < 10^{-5}$ ).
- Результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждения).
- Выпадение осадка должно происходить достаточно быстро при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.
- Возможность фиксации точки эквивалентности.
- Реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически. Побочные реакции и процессы соосаждения исключаются.

## Классификация методов осадительного титрования по используемому титранту:

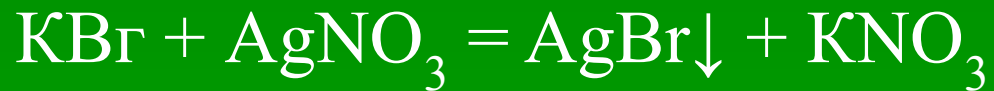
- Аргентометрия ( $\text{AgNO}_3$ )
- Меркурометрия ( $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ )
- Тиоцианатометрия ( $\text{KNCS}$  или  $\text{NH}_4\text{NCS}$ )
- Сульфатометрия ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Хроматометрия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )
- Гексацианоферратометрия ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

## Способы (приемы) проведения осадительного титрования

- В осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.
- 1). *Прямым* аргентометрическим титрованием определяют, в частности, галогенид-ионы, титруя анализируемый раствор, содержащий эти ионы, стандартным раствором титранта-осадителя, например:
  - $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$ .

2). Способом *обратного осадительного титрования* можно определять бромид-ионы в бромиде калия.

- К анализируемому раствору, содержащему бромид-ионы, прибавляют точно известное количество стандартного раствора  $\text{AgNO}_3$  в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством. Бромид-ионы осаждаются практически полностью:



X    избыток

Остаток нитрата серебра, не вступившего в реакцию с бромид-ионами, оттитровывают стандартным раствором тиоцианата аммония:



остаток    T

## 2. Кривые титрования, их анализ

**Кривая осадительного титрования** – графическое изображение изменения концентрации определяемого в-ва (или титранта) в зависимости от объема прибавленного титранта (или определяемого в-ва).

Кривые осадительного титрования строят в координатах  $pA-V(T)$  или  $pB-V(T)$ , где  $pA$  – показатель концентрации катионов  $pM = -\lg[A^{m+}]$ ,  $pB$  – показатель концентрации анионов  $pB = -\lg[B^{n-}]$ ,  $V(T)$  – объем прибавленного титранта.



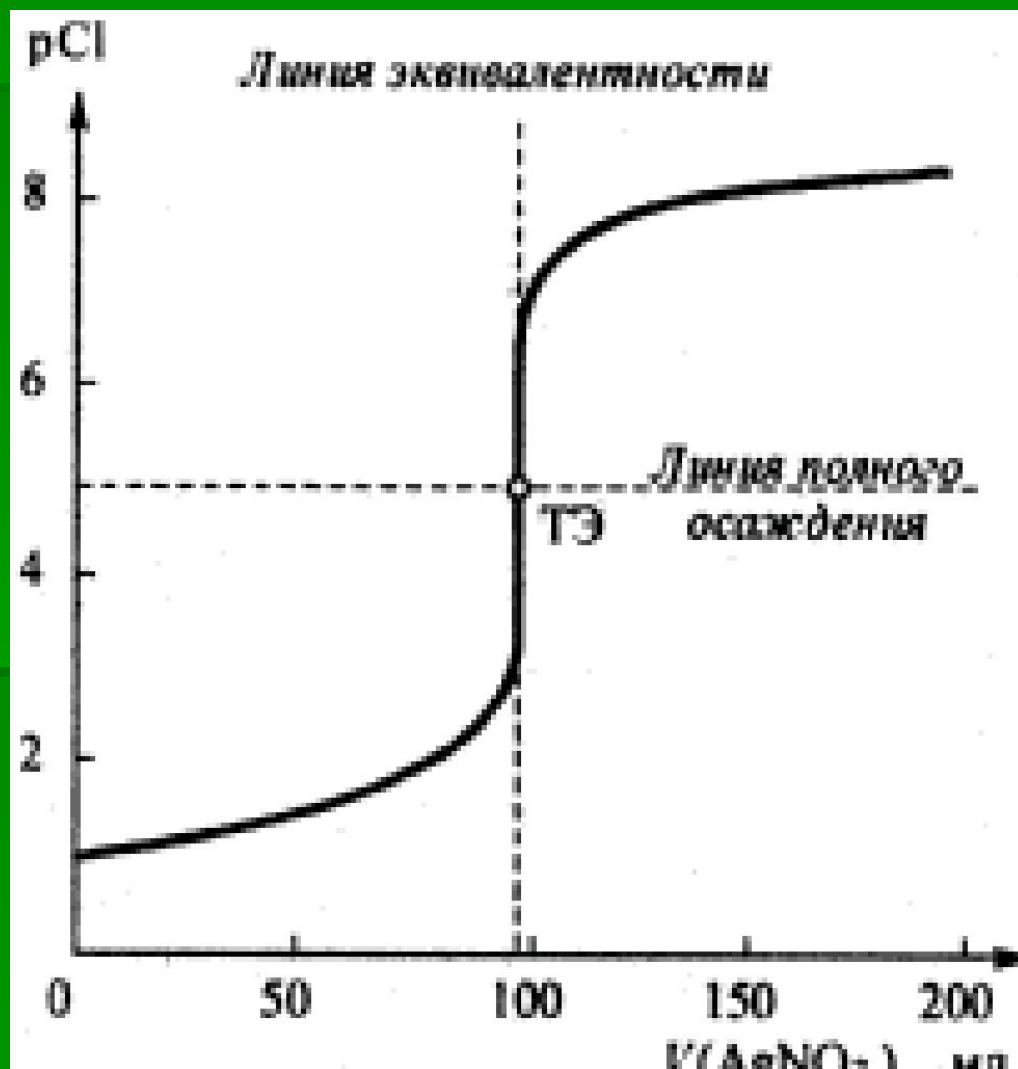
## 2. Кривые титрования, их анализ

Построение кривых титрования осуществляется на основании *правила произведения растворимости*.



$$ПР = [A]^m \cdot [B]^n$$

# Кривая титрования раствора хлорида натрия стандартным раствором $\text{AgNO}_3$

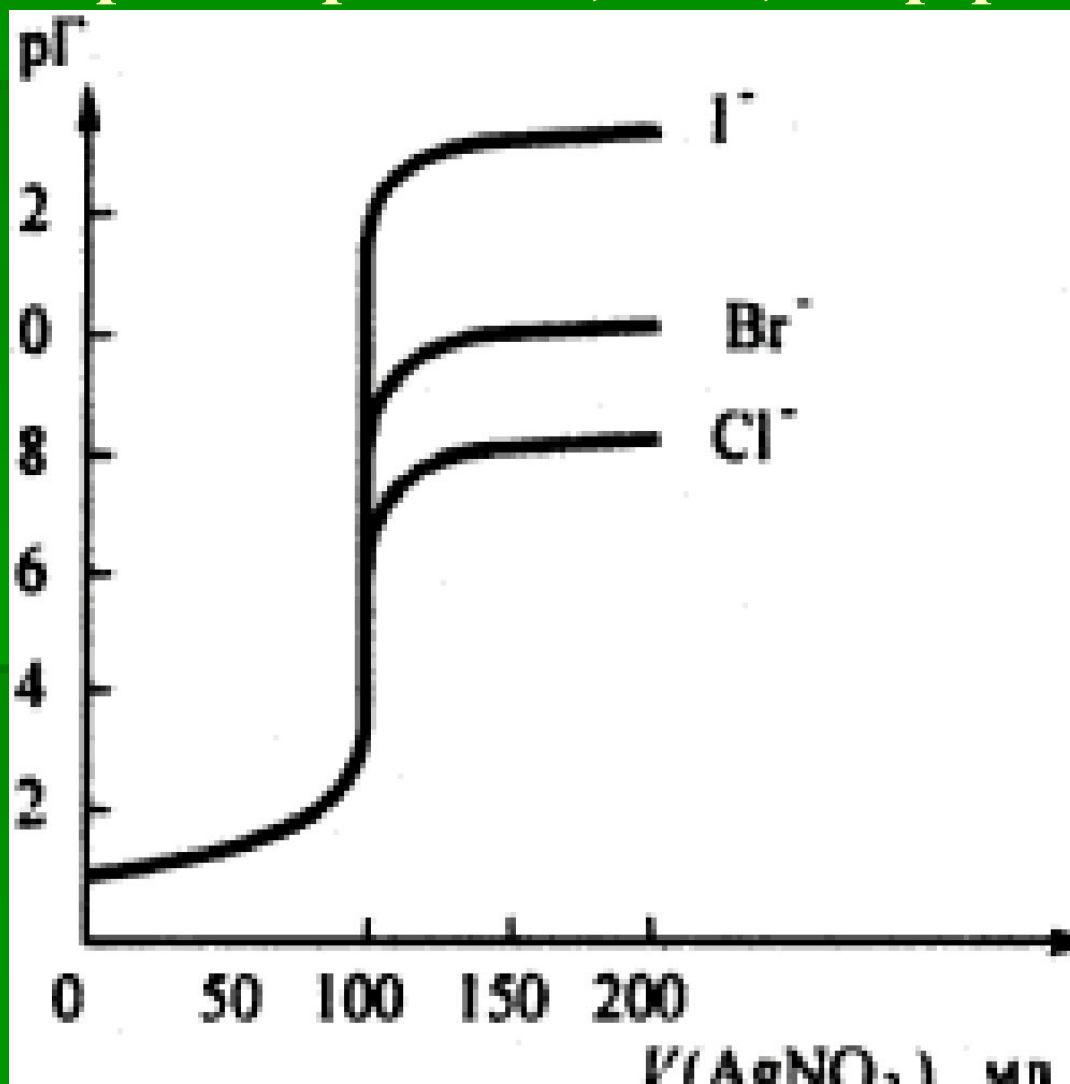


Линии полного осаждения соответствует значение  $pCl=4,875$  в ТЭ. Скачок титрования  $\Delta pCl$  лежит в интервале примерно от  $pCl \approx 3,8$  до  $pCl \approx 6,2$ . Следовательно, для фиксации КТТ следует использовать такой индикатор, который резко изменял бы свои видимые свойства в данном интервале скачка на кривой титрования.

# Факторы, определяющие величину скачка титрования на кривых осадительного титрования

- концентрация растворов титранта и определяемого иона (чем выше концентрация, тем больше скачок титрования),
- растворимость осадка (чем меньше растворимость, тем больше скачок титрования),

# Влияние растворимости осадка на величину скачка титрования (при титровании растворов KCl, KBr, KI р-ром $\text{AgNO}_3$ )



реакция	$K_s^0(\text{Ag}\Gamma)$	$\text{p}\Gamma$ в ТЭ	Скачок $\Delta\text{p}\Gamma$
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	4,875	~2
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}\downarrow$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	6,14	~4
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}\downarrow$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	8,04	~8

# Факторы, определяющие величину скачка титрования на кривых осадительного титрования

- температура (чем выше температура, тем больше растворимость осадка и тем меньше скачок титрования),
- ионная сила раствора (чем выше ионная сила раствора, тем выше растворимость и меньше скачок титрования).

### 3. Индикаторы методов осаждения

- ТЭ в методах осаждения может быть определена титрованием без индикатора и с индикаторами. Индикаторы делятся на две группы: 1) индикаторы-реагенты,
- 2) адсорбционные индикаторы.



# 1. Индикаторы-реагенты (хромат калия, железоаммонийные квасцы).

- Сущность их действия: они так же, как и анализируемое вещество, вступают в реакцию с рабочим раствором с образованием осадков или окрашенных растворов, окраска которых иная, чем основного осадка или раствора. Кроме окраски, осадок должен иметь большую растворимость, чем основной осадок, например:  $\text{AgCl}$ -белый осадок,  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- $\text{AgBr}$  - желтоватый осадок,  $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$
- $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  - красный осадок,  $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \cdot 10^{-12}$

Концентрация ионов в насыщенном растворе этих соединений составит:

$$\blacksquare [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}$$

$$\blacksquare [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ (г-ион/л)}$$

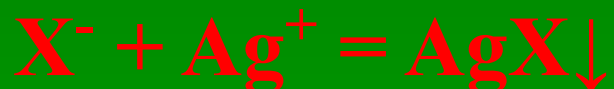
$$[\text{Ag}^+]/2 = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{9 \cdot 10^{-12}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ (г-ион/л)}$$

■ Следовательно, при прибавлении титр-го р-ра  $\text{AgNO}_3$  к смеси ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  вначале будет выпадать белый осадок  $\text{AgCl}$  и только после достижения концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ , равной  $1,05 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л, дальнейшее прибавление  $\text{AgNO}_3$  вызывает выпадение красного осадка хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , появление которого укажет на окончание реакции.

## 2. Адсорбционные индикаторы (флюоресцеин, эозин).

- Их действие основано на том, что в ТЭ индикатор адсорбируется на поверхности осадка, придавая ему соответствующую окраску. Индикаторы применяются в тех случаях, когда образующиеся осадки сами не окрашены.
- Схема способов осадительного титрования наиболее наглядно применяется в:
  - Методах Мора, Фольгарда и Фаянса, в которых решается одна и та же задача - определение количества ионов  $\text{Cl}^-$  в исследуемом растворе.

## 4. Аргентометрия

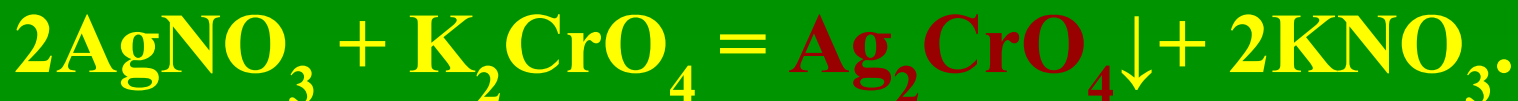


где:  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$  и др.

- **Титрант:**  $AgNO_3$  – втор. станд. раствор
- **Стандартизация** по перв. станд. раствор хлорида натрия



- **Индикатор при стандартизации** - 5 % калий хромат  $K_2CrO_4$  (до появления коричнево-красного осадка аргентум хромата):



**В зависимости от способа проведения титрования  
и используемого индикатора методы  
аргентометрии делят на:**

■ **безиндикаторные:**

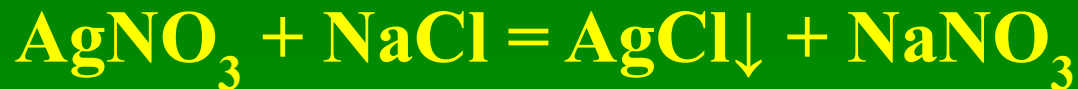
- метод Гей-Люссака (ТЭ устанавливается по прекращению образования осадка от прибавления новой порции реагента, при  $pH \ll 7$ )
- метод до точки просветления

■ **индикаторные:**

- метод Мора
- метод Фаянса – Фишера - Ходакова
- метод Фольгарда

## Метод Мора

- **Титрант:**  $\text{AgNO}_3$  – втор. станд. раствор
- **Стандартизация** по перв. станд. раствору натрий хлорида  $\text{NaCl}$  методом пипетирования:



- **Индикатор** - 5 % калий хромат  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (до появления коричнево-красного аргентум хромата):



- **Определяемые вещества:** хлориды  $\text{Cl}^-$ , бромиды  $\text{Br}^-$ .
- **Среда:**  $\text{pH} \sim 6,5-10,3$ .
- **Использование:** количественное определение натрий хлорида, калий хлорида, натрий бромида, калий бромида и др.

# Ограничения использования метода Мора:

- нельзя титровать кислые растворы:



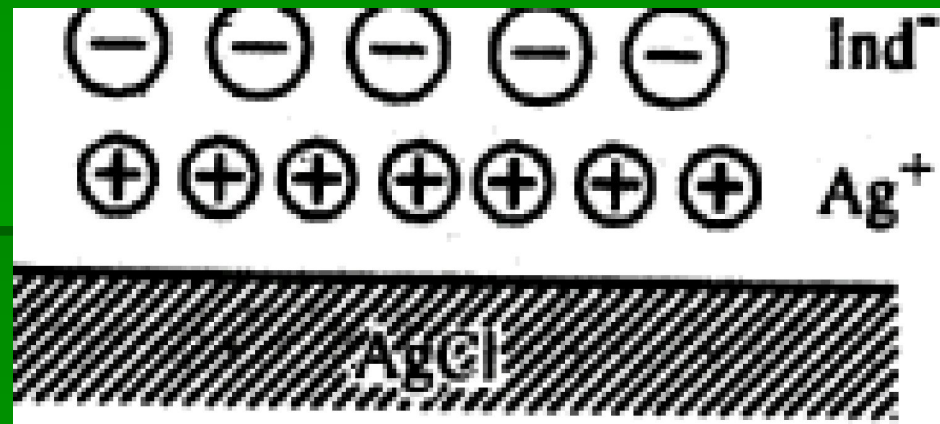
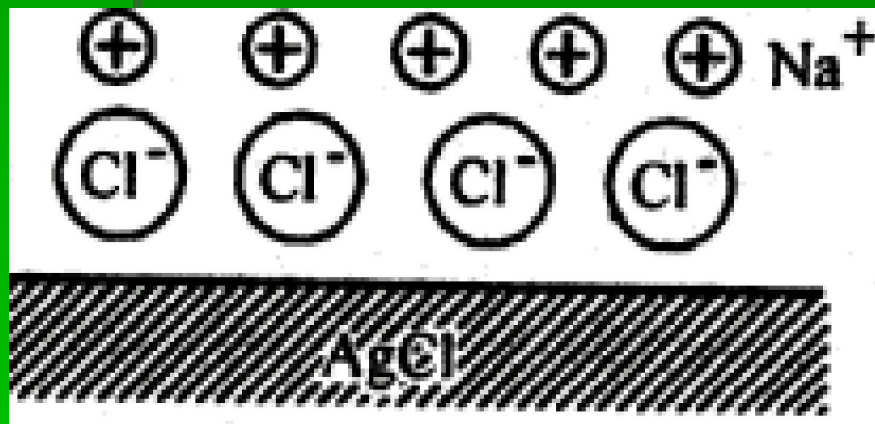
- нельзя титровать в присутствии аммиака и др. ионов, молекул, которые могут выступать лигандами по отношению к ионам аргентума в реакциях комплексообразования
- нельзя титровать в присутствии многих катионов ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , и др.), которые образуют окрашенные осадки с хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$
- нельзя титровать в присутствии восстановителей, которые восстанавливают хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  в ионы  $\text{Cr}^{3+}$
- нельзя титровать в присутствии многих анионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.), которые с ионами аргентума дают окрашенные осадки аргентума

# Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

- **Титрант:**  $\text{AgNO}_3$  – втор. станд. раствор
- **Стандартизация** – по перв. станд. раствору натрий хлорида  $\text{NaCl}$  методом пипетирования
- **Среда:**  $\text{pH} \sim 6,5-10,3$  при определении хлоридов и  $\text{pH} \sim 2,0-10,3$  при определении бромидов и йодидов.
- **Индикаторы метода:**
  - **флуоресцеин** при определении хлоридов
  - **эозин** при определении бромидов и йодидов



# Механизм действия индикаторов - адсорбционный



# Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

## Окраска

Индикатор	раствор	поверхность осадка
Флуоресцеин	зелено-желтая	розовая
Эозин	желтовато-красная фиолетовая	красно -

*Ряд адсорбционной способности анионов при  $pH \sim 7$  на поверхности осадка аргентум хлорида*

$I^- > CN^- > SCN^- > Br^- > \text{эозин} > Cl^- > CH_3COO^- > \text{флуоресцеин} > NO_3^- > ClO_4^-$

# Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

## **Условия** проведения титрования:

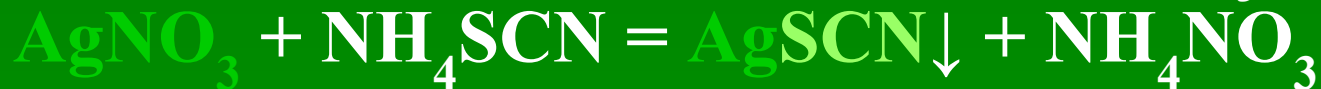
- кислотность растворов
- концентрация реагирующих растворов
- учет адсорбционной способности индикаторов и присутствующих в растворе ионов
- титрование вблизи т.э. следует проводить медленно
- титрование с адсорбционными индикаторами проводят в рассеянном свете

## **Использование:**

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

# Метод Фольгарда

- **Титранты:**  $\text{AgNO}_3$ , аммоний или калий тиоцианат  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  - втор. станд. растворы
- **Стандартизация**  $\text{AgNO}_3$  по перв. станд. раствору  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  по стандартному раствору  $\text{AgNO}_3$ :



- **Индикатор при стандартизации** аммоний или калий тиоцианата - соли Fe (III) -  $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$  в присутствии азотной кислоты) до появления **слабой розовой** окраски:

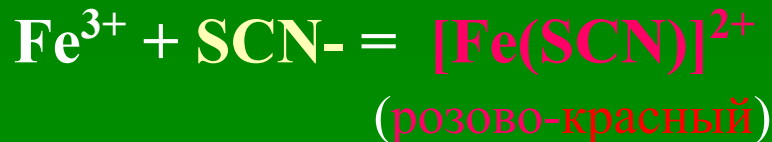


- **Среда:** нитратноокислая.
- **Индикаторы метода:** соли Fe (III)  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в присутствии азотной кислоты.
- **Определяемые вещества:** галогениды, цианиды, тиоцианаты, сульфиды, карбонаты, хроматы, оксалаты, арсенаты и др.

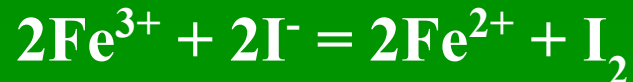
До ТЭ



После ТЭ



**!!!** При определении йодидов индикатор добавляют в конце титрования, чтобы избежать параллельной реакции:



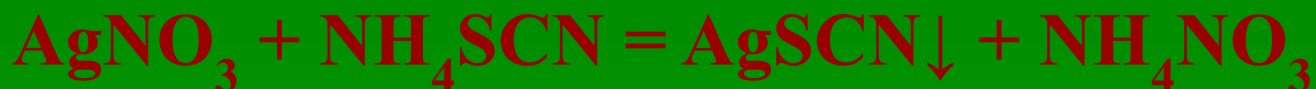
### *Преимущества метода Фольгарда*

- возможность титрования:
  - в очень кислых растворах
  - в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора

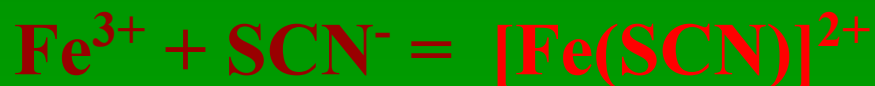
## 5. Тиоцианатометрия

- **Титрант:** аммоний или калий тиоцианат  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  - втор. станд. растворы

- **Стандартизация:** по стандартному раствору  $\text{AgNO}_3$ :



- **Индикатор при стандартизации** аммоний или калий тиоцианатов - соли **Fe (III)**:



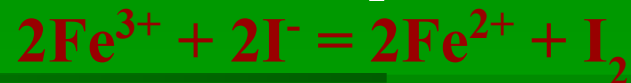
- **Среда:** нитратноокислая
- **Индикатор метода:** соли железа (III)  
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в присутствии азотной кислоты

# 5. Тиоцианатометрия

**Определяемые вещества:** **лекарственные средства**, которые содержат **серебро** (протаргол, колларгол, серебра нитрат).

**!!!** При анализе препаратов, которые содержат неионное серебро, предварительно его переводят в ионное состояние, обрабатывая препарат серной, азотной кислотами при нагревании.

**!!!** При определении **йодидов** индикатор добавляют в конце титрования, чтобы избежать параллельной реакции:



## **Преимущества тиоцианатометрии**

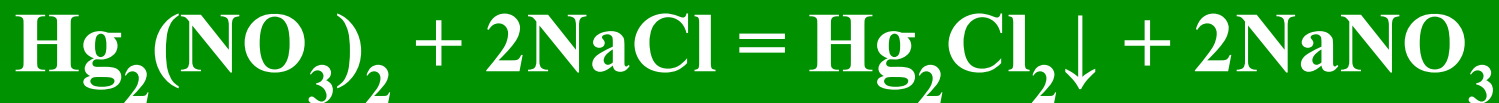
- **возможность титрования:**
  - в очень кислых растворах
  - в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора

## 6. Меркурометрия

- Меркурометрия –



- **Титрант:** втор. станд. раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
- **Стандартизация:** по стандартному раствору  $\text{NaCl}$ :





## Меркурометрия

- **Индикаторы:** 1) раствор ферум (III) тиоцианата (от красной окраски до обесцвечивания)



!!! Для учета объема титранта, который используется на титрование индикатора титруют “слепую пробу”

2) 1-2 % спирт. раствор дифенилкарбазона (до появления синей окраски)

!!! Индикатор добавляют перед окончанием титрования

- **Определяемые вещества:** хлориды и йодиды.
- **Среда:** очень кислая (может быть до 5 моль/л ионов  $\text{H}^+$ ).

# Преимущества меркурометрии по сравнению с аргентометрией:

- возможность титровать в очень кислых растворах
- титрант дешевле
- соли ртути (I) менее растворимы, поэтому точность и чувствительность титрования выше, а скачок титрования на кривой значительно больше
- возможность проведения титрований с индикатором дифенилкарбазоном в мутных и окрашенных растворах
- возможно реверсивное титрование солей ртути (I)
- **Недостаток:** соли ртути (I) – **очень токсичны.**

## 7. Сульфатометрия

- Сульфатометрия –

Иногда выделяют бариметрию –

В основе метода:

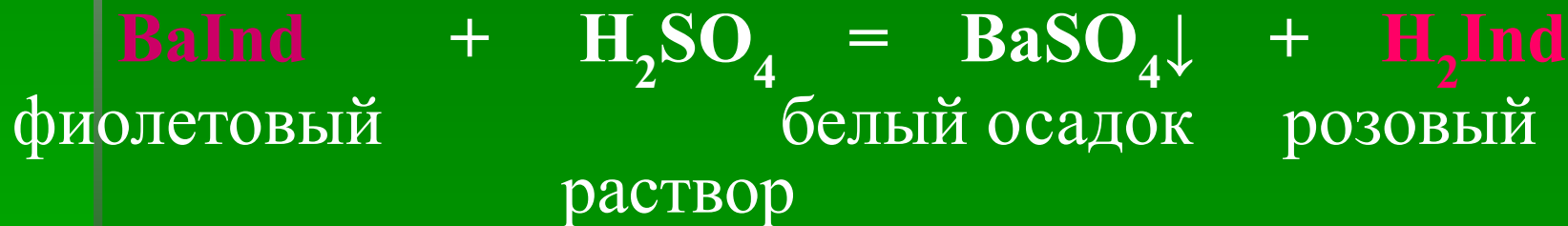


опред. вещ. титрант

- **Титранты:** втор. станд. растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ .
- **Стандартизация:** раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с метиловым оранжевым;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{BaCl}_2$  по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с нитрхромазо или органиловым А.

# Сульфатометрия

- **Индикаторы:** используют *металлохромные индикаторы* нитрхромазо (ортаниловый С), ортаниловый А.



## Определяемые вещества:

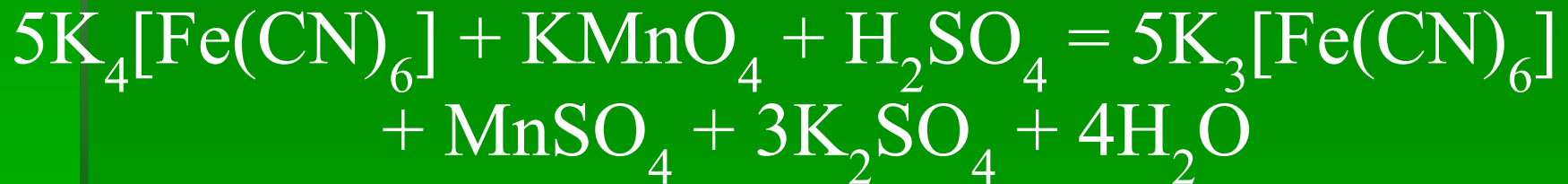
- прямое титрование:
  - сульфатной кислотой – содержание бария
  - барий хлоридом или барий нитратом - содержание сульфатов

!!! Для полноты осаждения ионов бария используют как растворитель **50 % этанол**

!!! Иногда, как индикатор используют натрий родизонат

# Гексацианофератометрия

- **Титрант:** втор. станд. раств.  $K_4[Fe(CN)_6]$
- **Стандартизация:** по станд. раств.  $KMnO_4$  в сульфатнокислой среде



- **Индикатор при стандартизации** - метиловый фиолетовый (от желто-зеленого до красно-коричневого).

## 8. Гексацианоферратометрия

### ■ **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 фосфат-ионы.

*Спасибо за внимание!*

