

## ***Осадительное титрование***

Наиболее важными требованиями, которые предъявляются к реакциям осаждения в титриметрическом анализе, являются следующие: достаточно малая растворимость осадка и быстрое его образование при добавлении титранта, минимальное соосаждение примесей и наличие индикатора, позволяющего фиксировать конец реакции.

Осадительные методы имеют ограниченное значение, т.к. немногие процессы осаждения отвечают этим требованиям. Ограничения связаны в основном с неколичественным и нестехиометрическим протеканием реакций. Осадков точного состава, имеющих низкую растворимость ( $K_s < 10^{-8}$ ), известно немного. Удовлетворительны с этой точки зрения реакции осаждения галогенидов, тиоцианатов и цианидов серебра (аргентометрия) и ряда соединений ртути (I) - (меркурометрия), а также сульфата бария (сульфатометрия). Важную роль реакции осаждения играют в анализе объектов окружающей среды, при определении содержания адсорбируемых и экстрагируемых органических галогенпроизводных.

***1. Аргентометрия.*** Аргентометрические методы применяют для определения концентрации главным образом галогенидов, например, хлорида:

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ . Основными рабочими растворами в аргентометрии являются растворы нитрата серебра, хлорида натрия и тиоцианата калия или аммония. Хранят раствор  $\text{AgNO}_3$  в склянках из темного стекла, так как на свету соли серебра неустойчивы. Точную концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$  обычно устанавливают по  $\text{NaCl}$ . Растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{KSCN}$  (или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) готовят из перекристаллизованных препаратов. Точную концентрацию  $\text{KSCN}$  (или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) устанавливают по титрованному раствору  $\text{AgNO}_3$ .

***Кривые титрования.*** Кривые титрования в аргентометрии обычно строят в координатах  $p\text{Ag} - \tau$ , где  $p\text{Ag}$  — взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\tau$  — степень оттитрованности. В качестве титранта выступают  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{KSCN}$ , может быть взят также раствор  $\text{NaCl}$ .

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,01 М раствора NaCl раствором 0,01 М AgNO<sub>3</sub>, принимая для простоты расчетов, что объем раствора при титровании не изменяется и разница между активностью и концентрацией ионов несущественна. В водном растворе NaCl диссоциирован нацело, поэтому концентрация хлорид-ионов в начальной точке кривой титрования равна 0,01 моль/л. Добавление 1,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub> к раствору NaCl вызовет образование осадка AgCl, и концентрация хлорид-ионов в растворе уменьшится. Используя выражение для K<sub>s</sub>, можно рассчитать равновесные концентрации ионов [Ag<sup>+</sup>] и [Cl<sup>-</sup>] до т.э. в области 0

$$0 < \tau < 1 \quad [Ag^+] = K_s / [Cl^-] = K_s / c_0 \cdot (1 - \tau)$$

Вблизи начальной точки

$$[Ag^+] = K_s / [Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-8}$$

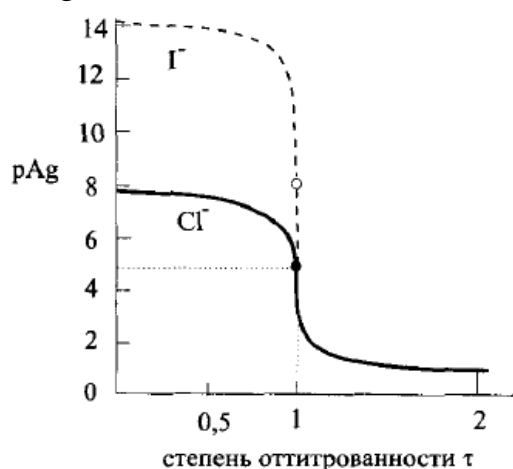
$$pAg = 7.75$$

В т.э. справедливо равенство [Ag<sup>+</sup>] = [Cl<sup>-</sup>]

$$[Ag^+] = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \quad pAg = 4.87$$

При  $\tau > 1$  концентрация ионов серебра определяется избытком титранта. Поэтому

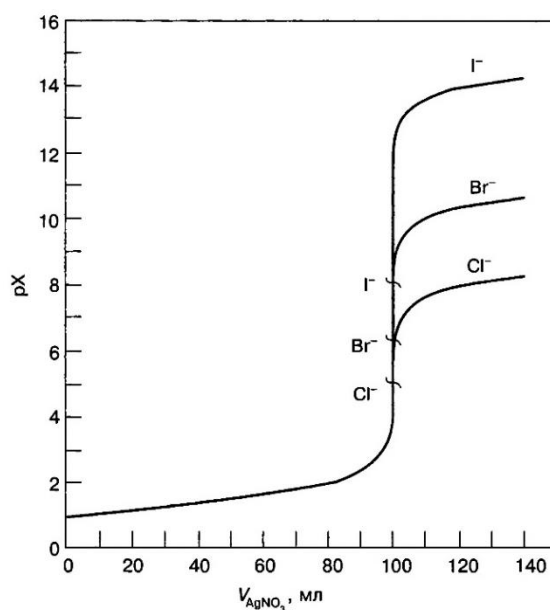
$$[Ag^+] = c_0(\tau - 1).$$



Кривая аргентометрического титрования сохраняет традиционный вид, в области точки эквивалентности наблюдается скачок титрования. Расчет показывает, что чем *меньше произведение растворимости осадка, тем больше скачок титрования вблизи точки эквивалентности*. Зависимость величины скачка титрования от K<sub>s</sub> можно проследить, если рассчитать область скачка аргентометрического титрования для хлоридов, бромидов и иодидов (рис. 1). Константы растворимости галогенидов серебра существенно различаются: pK<sub>s</sub>(AgCl) = 9,75, pK<sub>s</sub>(AgBr) = 12,28 и pK<sub>s</sub>(AgI) = 16,08 и на кривой титрования при равных концентрациях определяемых ионов получаются три скачка.

Наименьшей растворимостью характеризуется AgI. Как видим на рис. 1 с уменьшением S продукта реакции величина скачка возрастает. Величина

скачка титрования возрастает с увеличением концентрации реагирующих веществ и с уменьшением температуры, так как понижение температуры вызывает уменьшение  $K_s$ .



**Рис. 1.** Кривая титрования 100 мл 0,1 М растворов хлорид-, бромид- и иодид-ионов 0,1 М раствором  $AgNO_3$

С использованием аргентометрии возможно решение одной из сложных аналитических задач - определение галогенид-ионов при их совместном присутствии. Однако, как показал эксперимент, точность таких определений невелика, т.к. кривая титрования искажается вследствие соосаждения галогенидов друг с другом.

**Индикаторы.** В аргентометрии применяют различные способы установления точки эквивалентности, как с помощью индикаторов, так и без них. Непрерывную индикацию в ходе осадительного титрования можно осуществлять потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов.

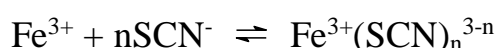
*1. Метод равного помутнения.* Идея метода предложена Гей-Люссаком. При титровании хлорида по этому методу вблизи точки эквивалентности отбирают небольшие порции прозрачного раствора над осадком и добавляют к одной порции  $AgNO_3$ , а к другой  $NaCl$ . Если достигнута точка эквивалентности, помутнение в обеих порциях будет одинаковым. В недотитрованных растворах помутнение будет происходить только при добавлении  $AgNO_3$ , а в перетитрованных - при добавлении  $NaCl$ . Метод равного помутнения характеризуется высокой точностью.

2. *Метод Мора* (индикатор - хромат калия). Идея метода основана на образовании кирпично-красного осадка хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в точке конца титрования. При титровании хлорида концентрация ионов в точке эквивалентности составляет  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 1.33 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , необходимая для достижения  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ , при этой концентрации ионов  $[\text{Ag}^+]$  составляет  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-12} / (1.33 \cdot 10^{-5})^2 = 6.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, однако при этой концентрации осадок хромата серебра «на глаз» не будет замечен. Для визуального обнаружения осадка хромата серебра обычно бывает достаточно перетитровать на одну каплю раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Титрование с хроматом в качестве индикатора проводится в нейтральной или слабощелочной среде, когда  $6,5 < \text{pH} < 10,5$ . В более кислой области происходит протонирование хромата и чувствительность индикатора падает, а в более щелочных растворах, чем  $\text{pH} 10,5$ , оксид или гидроксид серебра может выпадать ранее хромата.

Метод Мора обычно применяют для определения хлоридов и бромидов. Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяются, так как вследствие меньшей растворимости осадков установление точки эквивалентности становится затруднительным и погрешность анализа существенно возрастает.

3. *Метод Фольгарда*. (индикатор - тиоцианатные комплексы железа(III)). Реакцию взаимодействия серебра с тиоцианатом используют для определения галогенидов методом обратного титрования. По этому методу к анализируемому раствору галогенида (хлорида или бромида) добавляют избыток титрованного раствора  $\text{AgNO}_3$ , и не вошедшее в реакцию количество  $\text{Ag}^+$  оттитровывают тиоцианатом калия или аммония в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .



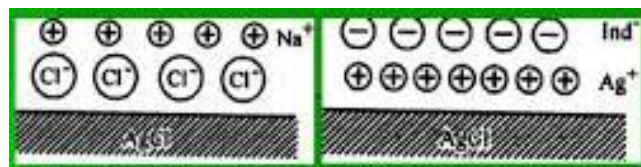
Тиоцианатная реакция ионов железа позволяет обнаружить в растворе тиоцианат при концентрации порядка  $10^{-5}$  моль/л, что соответствует 0,01 мл 0,1 М  $\text{KSCN}$  в 100,0 мл раствора. В точке эквивалентности концентрации

ионов будут равны:  $[Ag^+] = [SCN^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 1,05 \cdot 10^{-6}$  моль/л. При этой концентрации тиоцианата окрашивание раствора не происходит. Первая же избыточная капля тиоцианата калия (аммония) вызывает появление четкой красной окраски раствора.

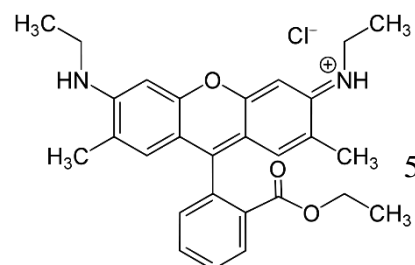
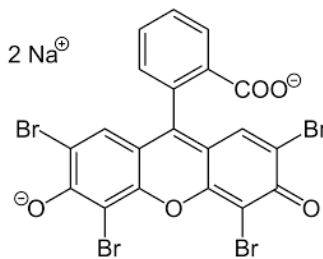
По методу Фольгарда могут быть оттитрованы и другие анионы, образующие малорастворимые соединения с ионом  $Ag^+$  ( $C_2O_4^{2-}$ ,  $PO_4^-$  и т. д.). Существенным достоинством метода Фольгарда является возможность определения галогенидов в кислой среде.

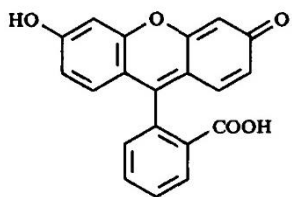
4. *Метод Фаянса* (адсорбционные индикаторы). Адсорбционными индикаторами называют соединения, которые при адсорбции на осадке изменяют свой цвет. Установлено, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, одноименные с осадком. Например, при титровании хлорида нитратом серебра на осадке  $AgCl$  до точки эквивалентности будут адсорбироваться преимущественно хлорид-ионы  $Cl^-$  и для нейтрализации отрицательного заряда к частицам осадка будут притягиваться положительно заряженные ионы из раствора. После точки эквивалентности адсорбироваться на осадке будут избыточные ионы  $Ag^+$  и для нейтрализации уже положительного заряда осадка из раствора будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, в

том числе анионы индикатора. Анионы некоторых красителей, адсорбируясь, изменяют свой цвет.



Отличным адсорбционным индикатором для титрования хлорид-ионов является флуоресцеин, имеющий в растворе желто-зеленую окраску, а в точке эквивалентности окрашивающий осадок  $AgCl$  в красный цвет. Титрование с флуоресцеином происходит в слабощелочной среде ( $pH = 7-10$ ), поскольку индикатор является слабой кислотой ( $pK_a = 8$ ). Дихлорфлуоресцеин уже более сильная кислота ( $pK_a = 4$ ) и титрование с этим индикатором возможно при  $pH = 4$ .





Флуоресцеин

Эозин

Родамин 6G

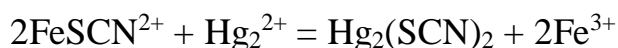
Эозин успешно применяется для титрования бромида, иодида и тиоцианата при pH 2, поскольку он является довольно сильной кислотой ( $pK_a = 2$ ).

Известны также адсорбционные индикаторы-катионы, адсорбирующиеся на отрицательно заряженных осадках. Одним из таких индикаторов является родамин 6G. Титрование с адсорбционными индикаторами в оптимальных условиях характеризуется высокой точностью и надежностью.

**2. Меркуриметрия.** Меркурометрические методы основаны на образовании малорастворимых соединений ртути(I) с галогенидами и некоторыми другими анионами:  $Hg_2^{2+} + 2X^- = Hg_2X_2$

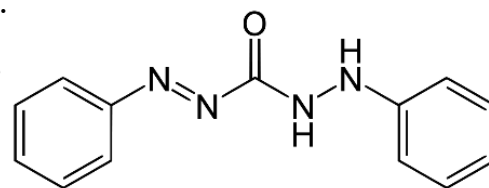
Титрантом в меркуриметрии является раствор нитрата ртути(I), который готовят из препарата  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и устанавливают титр по NaCl или NaBr. Расчет кривой меркурометрического титрования аналогичен соответствующему расчету в аргентометрии.

В качестве индикаторов чаще всего применяют или тиоцианатные комплексы железа(III), или дифенилкарбазон. Применение первого индикатора основано на обесцвечивании раствора тиоцианатных комплексов железа(III) под действием иона  $Hg_2^{2+}$ , образующего осадок  $Hg_2(SCN)_2$ :



Малорастворимый  $Hg_2(SCN)_2$  образуется параллельно с  $Hg_2Cl_2$ , и обесцвечивание раствора происходит в области скачка титрования. Объем рабочего раствора  $Hg_2(NO_3)_2$ , израсходованный на реакцию с индикатором, устанавливается проведением холостого опыта.

Дифенилкарбазон можно рассматривать как адсорбционный индикатор, в точке эквивалентности окрашивающий суспензию



$Hg_2Cl_2$ , в ярко-голубой или сине-фиолетовый цвет. Титрование с

дифенилкарбазоном проводится в сильноокислой среде, что является существенным достоинством метода. В целом метод меркуриметрии гораздо дешевле аргентометрии, но имеет существенный недостаток, связанный с тем, что соли ртути чрезвычайно ядовиты.

**3. Сульфатометрия.** Сульфатометрическое титрование проводится растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$ . Метод используют для определения сульфат-ионов и ионов бария в виде осадка  $\text{BaSO}_4$ . В методе используют два титранта: 0.1 М раствор серной кислоты (при определении ионов  $\text{Ba}^{2+}$  или 0.1 М раствор хлорида бария (при определении ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Индикаторами служат металлохромные индикаторы – нитрохромазо и ортаниловый А. В свободном виде они имеют розовый цвет. При завершении титрования сульфат-ионов эти индикаторы образуют с первой избыточной каплей раствора соли бария комплексные соединения фиолетового цвета.

**Другие методы осаждения.** В практике применяют также титриметрические методы, основанные на реакциях осаждения гексацианоферратом(II) калия (солей бария, свинца и циркония), диметилглиоксимом и другими реагентами. Известное практическое значение сохранил титриметрический метод определения цинка по его реакции с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в нейтральном или слабнокислом растворе:  $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{K}^+ = \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

Однако с появлением комплексонов практическое значение многих титриметрических методов осаждения резко упало, поскольку методы комплексонометрического титрования оказались более быстрыми, точными и надежными.