



# ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Авторы: Г. В. Прохорова

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ, один из методов *титриметрического анализа*, основанный на использовании реакций образования малорастворимого соединения определяемого иона с титрантом. Применяется значительно реже, чем др. титриметрич. методы, т. к. многие реакции осаждения, успешно используемые для гравиметрич. определения ионов или их разделения, для титрования непригодны. В титриметрии можно использовать реакции, протекающие быстро, стехиометрически и количественно. Обычно скорость реакций осаждения недостаточно высока, особенно в разбавленных растворах (что всегда наблюдается вблизи конца титрования). Часто реакции осаждения протекают нестехиометрически из-за соосаждения посторонних ионов или образования твёрдых растворов и не количественно из-за недостаточно низкой растворимости осадка, поэтому число титрантов для О. т. ограничено. Недостатков практически лишены такие титранты, как растворы солей серебра(I) и ртути(II), давшие названия двум гл. разновидностям О. т. – аргентометрия и меркурометрия.

## Аргентометрия

основана на образовании малорастворимых соединений  $\text{Ag}^+$  и применяется для прямого титрования  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и ряда др. анионов, а также для обратного титрования катионов  $\text{Ag}^+$ . Известна с 1832, когда Ж. *Гей-Люссак* разработал безындикаторный способ титрования  $\text{Ag}^+$  раствором  $\text{NaCl}$ . Конечную точку титрования (КТТ) Гей-Люссак устанавливал визуально по просветлению раствора или по наличию одинакового помутнения при добавлении к анализируемому раствору капли титранта и капли титруемого вещества вблизи КТТ. Метод Гей-Люссака очень точный, позволивший определить атомные массы галогенов, но длительный и трудоёмкий. Значительно облегчают и ускоряют установление КТТ индикаторные методы. В 1855 нем. химик К. Ф. Мор предложил для определения галогенидов использовать индикатор – хромат-анион  $\text{CrO}_4^{2-}$ , образующий с  $\text{Ag}^+$  осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  кирпично-красного цвета, растворимость которого выше, чем растворимость галогенидов (метод Мора). В 1874 нем. химик Я. Фольгард впервые использовал для определения галогенидов обратное титрование, добавляя избыток  $\text{Ag}^+$  и оттитровывая его раствором  $\text{KSCN}$  в присутствии индикатора – соли  $\text{Fe}^{3+}$ , образующего с  $\text{SCN}^-$  комплекс красного цвета. Метод Фольгарда пригоден для определения  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Позднее начали применять адсорбционные индикаторы, напр. флуоресцеин (1923, К. *Фаянс*). В методе Фаянса при титровании, напр.  $\text{Cl}^-$  раствором  $\text{AgNO}_3$ , после точки эквивалентности флуоресцеин в анионной форме адсорбируется на положительно заряженной поверхности осадка ( $\text{AgCl}$ ). В результате жёлто-зелёная окраска флуоресцеина переходит в розовую, предположительно из-за образования малорастворимого комплекса  $\text{Ag}^+$ . При титровании с адсорбционными индикаторами важно правильно выбрать pH раствора, т. к. должна доминировать ионная форма индикатора. Ныне применяются удобные и надёжные инструментальные способы. Так, потенциометрически с помощью серебряного индикаторного электрода легко установить КТТ при титровании  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др. анионов. Можно последовательно оттитровать  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$  в смеси, поскольку растворимость  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$  достаточно различается. Используя ионоселективный электрод с твёрдой мембраной на основе

$\text{Ag}_2\text{S}$ , раствором  $\text{AgNO}_3$  можно количественно оттитровать микрограммовые количества  $\text{Cl}^-$ .

## Меркурометрия

основана на образовании малорастворимых соединений  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Применяется в осн. для определения галогенидов, но из-за высокой токсичности соединений ртути гораздо реже, чем аргентометрия. В качестве титранта используют раствор  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Индикатор – дифенилкарбазон, образующий с избытком  $\text{Hg}_2^{2+}$  комплекс фиолетового цвета. Определение  $\text{Cl}^-$  возможно в присутствии некоторых окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) и восстановителей ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

## Литература

Лит.: Лайтинен Г. Химический анализ. М., 1966; Камман К. Работа с ионселективными электродами. М., 1980; Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. М., 1984; Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд. М., 2004.

Processing math: 100%