



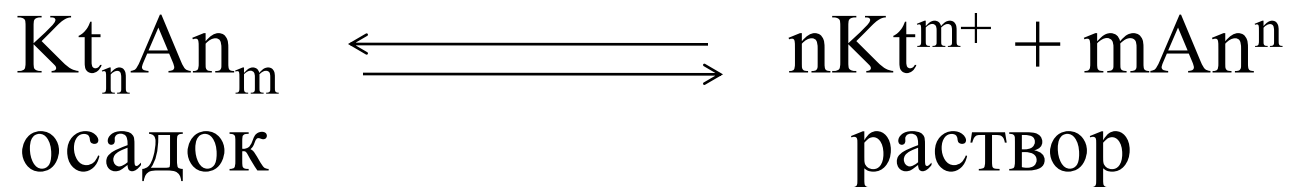
# **ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Осадительное и  
комплексометрическое  
титрование.**

# Осадительное титрование

*- это метод титриметрического анализа, титранты которого образуют осадки с определяемыми веществами.*

В основе осадительного титрования лежат принципы гетерогенного равновесия.



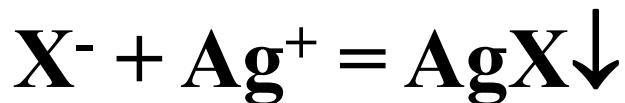
# Классификация методов осадительного титрования по используемому титранту:

- **Аргентометрия** – титрант  $\text{AgNO}_3$
- **Меркурометрия** - титрант  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
- **Тиоцианатометрия** – титрант  $\text{NH}_4\text{CNS}$
- **Сульфатометрия** – титрант  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- **Хроматометрия** – титрант  $\text{K}_2\text{CrO}_4$
- **Гексацианофератометрия** – титрант  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

## 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**.  
( $PR < 10^{-8} \div - 10$ ).
- Результаты титрования **не должны** искажаться **явлениями адсорбции** (соосаждения).
- Выпадение осадка должно происходить достаточно **быстро** (не могут образовываться пересыщенные растворы).
- Должна быть возможность **фиксации** Т.Э.

## Аргентометрия



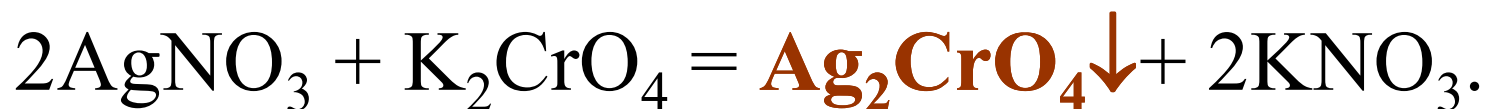
где:  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$  и др.

**Титрант:**  $AgNO_3$  – втор. станд. раствор

**Стандартизация** первичный стандартный раствор хлорида натрия



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



# МЕТОДЫ АРГЕНТОМЕТРИИ

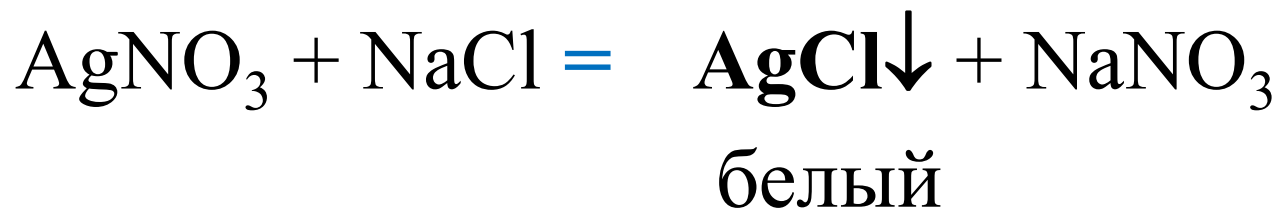
- **безиндикаторные:**

- метод Гей-Люссака (метод равного помутнения)
- метод до точки просветления

- **индикаторные:**

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

# Метод Гей-Люссака



Прямое титрование галогенид-ионов стандартным раствором нитрата серебра.

**Фиксация Т.Э.** – визуальная (помутнение раствора или просветлению раствора)

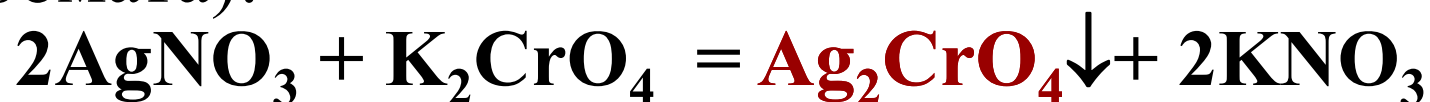
## Метод Мора

**Титрант:**  $\text{AgNO}_3$  – вторичный стандартный раствор

**Стандартизация** по первичному стандартному раствору натрий хлорида 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 серебра в реакциях комплексообразования
- нельзя титровать в присутствии многих катионов ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , и др.), которые образуют окрашенные осадки с хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$

# Метод Фаянса-Фишера-Ходакова

**Титрант:**  $\text{AgNO}_3$  – вторичный стандартный раствор

**Стандартизация** по первичному стандартному раствору натрий хлорида методом пипетирования

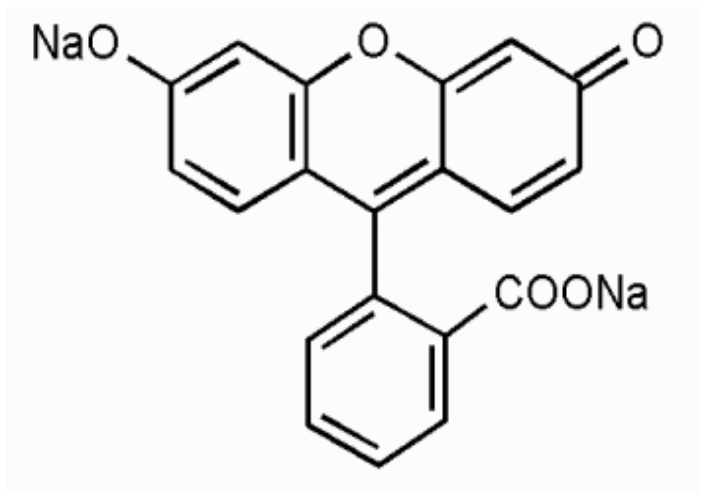
**Среда:**  $\text{pH} \sim 6,5-10,3$  при определении **хлоридов** и  $\text{pH} \sim 2,0-10,3$  при определении **бромидов и йодидов**.

**Индикаторы метода:**

- **флуоресцеин** при определении **хлоридов**
- **эозин** при определении **бромидов и йодидов**

# Адсорбционные индикаторы

## Флуоресцеин

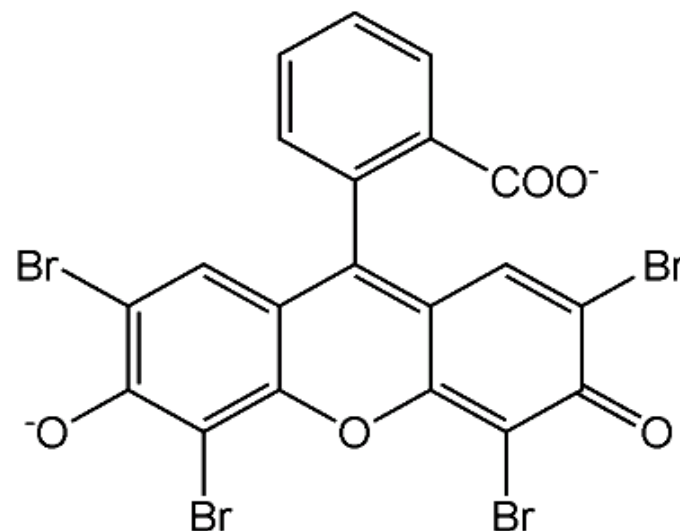


**зелено-желтая**

(раствор)

**розовая** (осадок)

## Эозин



**желтовато-красная**

(раствор)

**красно -фиолетовая**  
(осадок)

## Условия проведения титрования:

- кислотность растворов
- концентрация реагирующих растворов
- учет адсорбционной способности индикаторов и присутствующих в растворе ионов
- титрование вблизи т.э. следует проводить медленно

## Использование:

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

# Метод Фольгарда

## Титранты

$\text{AgNO}_3$  ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  - вторичные стандартные растворы

## Стандартизация

$\text{AgNO}_3$  по первичному стандартному раствору  $\text{NaCl}$

$\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  по стандартному раствору  $\text{AgNO}_3$



Среда нитратно-кислая

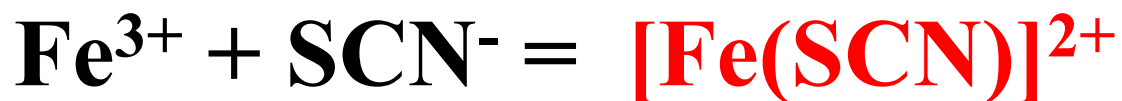
Определяемые вещества галогениды, цианиды, тиоцианаты, сульфиды, карбонаты, хроматы, оксалаты, арсенаты

# Индикаторы метода

Железоаммонийные квасцы



в присутствии азотной кислоты



появления **слабой розовой** окраски

## *Преимущества метода Фольгарда*

Возможность титрования:

1. в очень кислых растворах
2. в присутствии многих катионов, которые мешали при определении по методу Мора

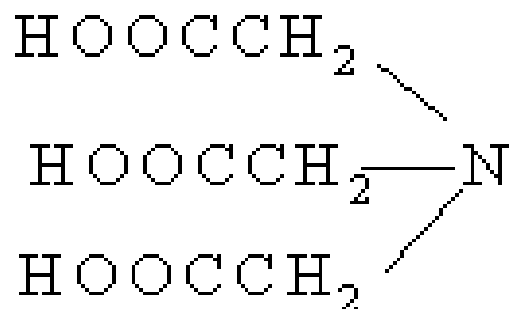
# КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

- титриметрический метод анализа, основанный на реакциях образования комплексных соединений ионов металлов с аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами).

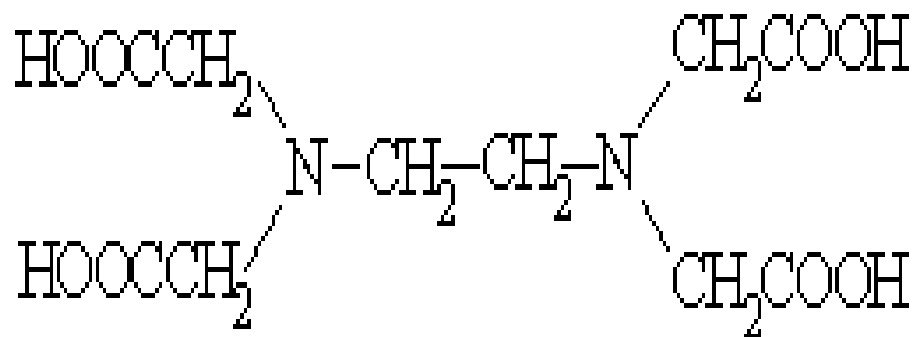


# Титранты метода

**Комплексон I** - нитрилтриацетатная кислота

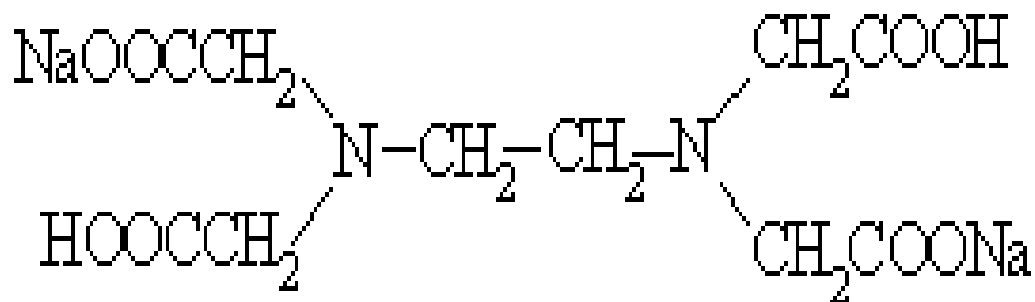


**Комплексон II** - этилендиамминтетраацетатная кислота (ЭДТА)

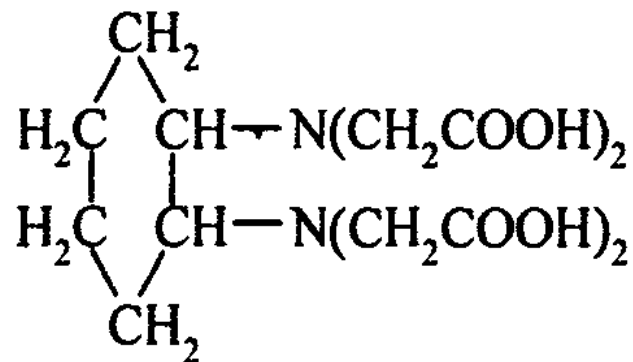


## Титранты метода

**Комплексон III** – этилендиамминтетраацетат натрия (Na-ЭДТА, трилон Б, хелатон) -  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$



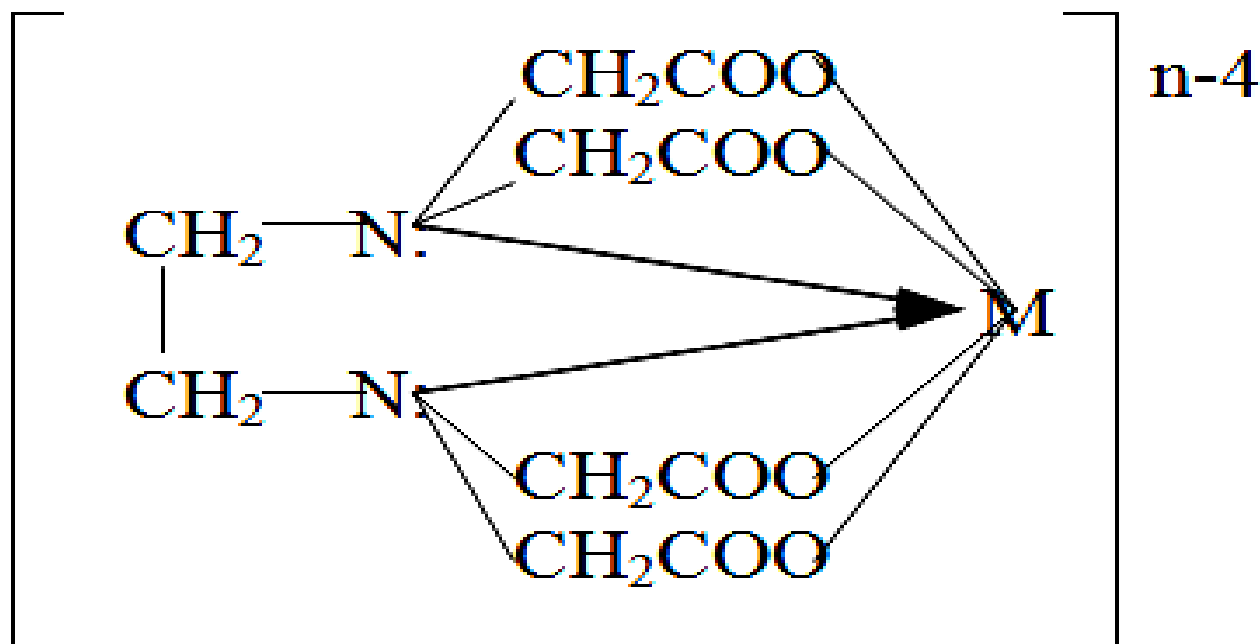
**Комплексон IV** циклогексилдиамминтетраацетатная кислота



## Требования к реакциям

- Реакция должна протекать **стехиометрически**.
- Реакция должна протекать **количественно и до конца**, константа стойкости комплекса должна быть больше  **$\beta \geq 10^8$** .
- Реакция образования комплексного соединения должна протекать **быстро**.
- Должна быть **возможность фиксации точки эквивалентности**.
- В условиях проведения титрования **не должны протекать конкурирующие реакции**.

**Комплексоны** вступают в реакции с катионами многих металлов в соотношении **1:1**, образуют растворимые в воде комплексы — **комплексонаты металлов**.



# Преимущества использования комплексон

- хорошо растворимы в воде и некоторых органических растворителях
- повышенная устойчивость комплексов
- реакции протекают стехиометрически
- некоторые комплексоны являются специфическими реагентами на отдельные ионы металлов (избирательное действие)
- широкое использование их как маскирующих реагентов
- быстрота протекания реакции

## Титрант

0,05М раствор ЭДТА (трилон II )

**Стандартизация титранта** - первичные стандартным растворам  $\text{ZnSO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$

Общая реакция стандартизации

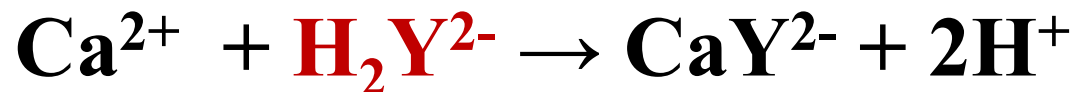


**Индикаторы:** металлохромные

# Условия комплексометрического титрования

- **высокая устойчивость** комплексонов металлов ( $\beta_{\text{ст.}}$ )
- **придерживание конкретного значения кислотности среды**
- **использование буферных растворов** (для связывания ионов  $\text{H}^+$ , которые выделяются)
- **только отдельные катионы** ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ), которые образуют очень устойчивые комплексы с комплексоном, **титруются в кислой среде**

# Прямое комплексометрическое титрование



## Условия использования:

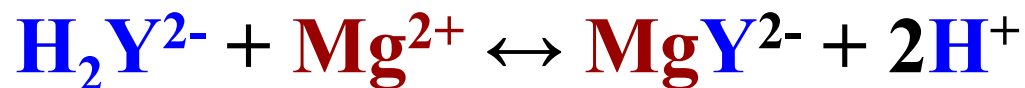
- высокая скорость реакции
- реакция проходит количественно, стехиометрически, до конца
- точное определение к.т.т.
- можно титровать смесь катионов
- **определяемые ионы:** большинство катионов металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ )



# Обратное комплексометрическое титрование



определ. ион      избыток



остаток      дополнительный  
титрант

Дополнительные титранты: соли  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$

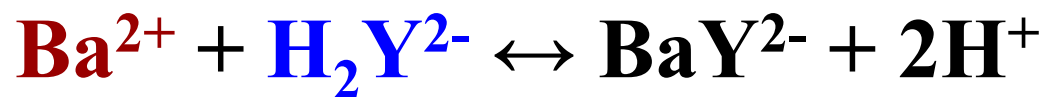
## Условия использования:

- невозможно подобрать индикатор
- реакция проходит медленно
- при данном pH раствора, ионы металла образуют осадок соответствующего гидроксида или основной соли
- для определения анионов

# Обратное комплексонометрическое титрование и определение анионов



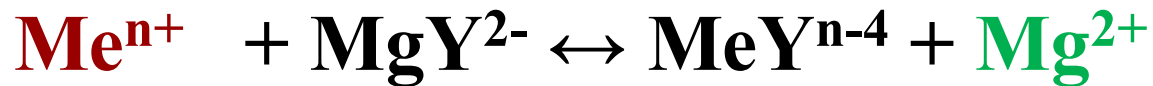
определ. ион избыток



ОСТАТОК

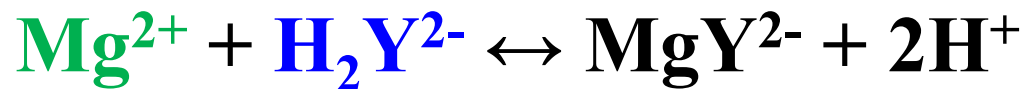
# Заместительное комплексометрическое титрование

Определяемые ионы:  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.



определ. в-во.

продукт



продукт титрант

## Условия использования:

- образование очень устойчивых комплексов с индикатором
- отсутствие индикатора
- для определения анионов

# Заместительное комплексонометрическое титрование



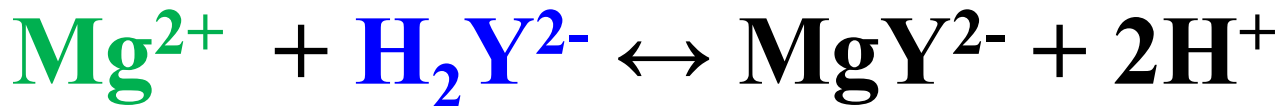
определ. в-во

осадок



осадок

продукт



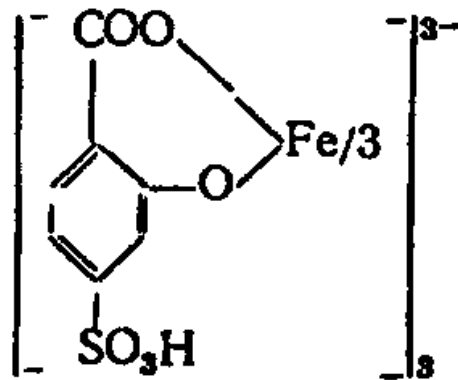
продукт

титрант

# Металлоиндикаторы

## Специфические

$\text{Fe}^{3+}$  -сульфосалици-  
ловая кислота (красная  
окраска)



$\text{Bi}^{3+}$ -тиомочевина (желтая  
окраска)

## Металлохромные

сами окрашены,  
поскольку имеют  
хромофорные группы и  
образуют с металлами  
окрашенные комплексы

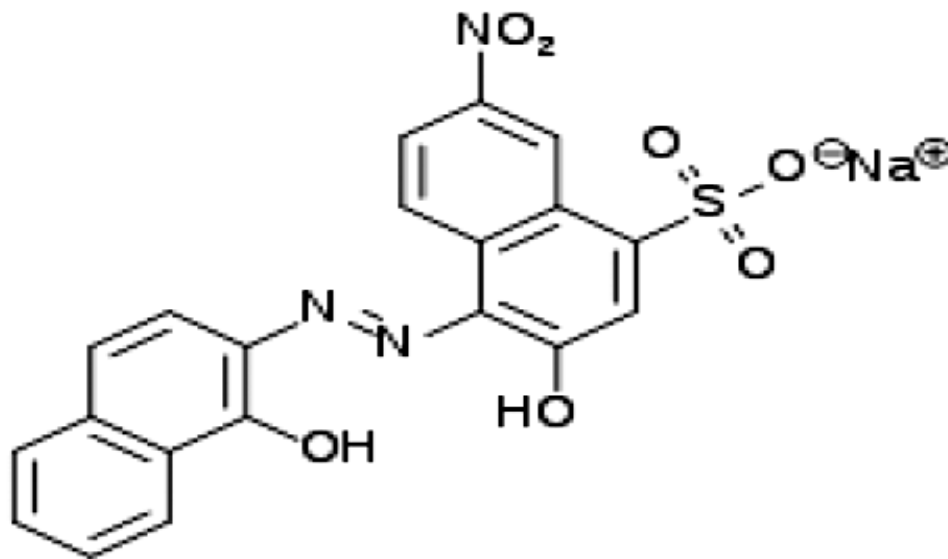
а)  $-\text{N}=\text{N}-$  (эриохром  
черный Т, арсеназо III)

б) трифенилметановые  
красители

в) другие индикаторы  
(мурексид, дитизон,  
ализарин)

# Металлохромные индикаторы

## Эриохром черный Т



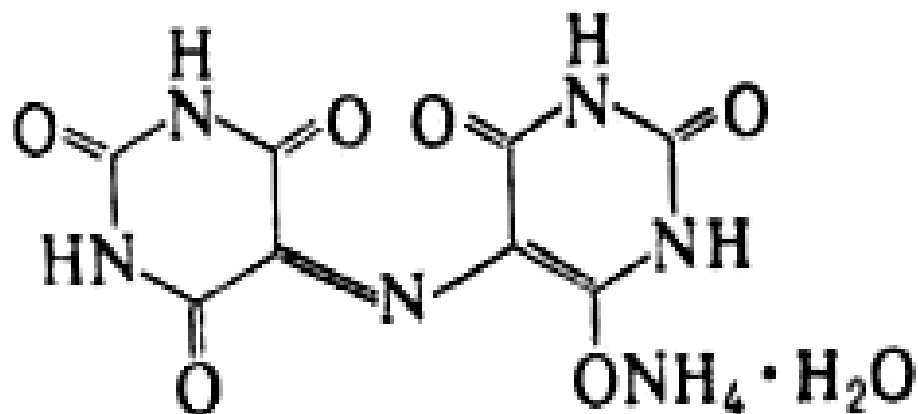
рН р-ра  
рН < 6,3  
6,3 ÷ 11,6  
рН > 11,6

Окраска Ind  
**красный**  
**синий**  
**желтый**

Окраска MeInd  
**красный**

# Металлохромные индикаторы

## Мурексид



| pH p-ра    | Окраска Ind       | Окраска MeInd |
|------------|-------------------|---------------|
| pH < 9,2   | красно-фиолетовый | желтый        |
| 9,2 ÷ 10,6 | фиолетовый        |               |
| pH > 11,6  | синий             |               |

# Требования к индикаторам в комплексонометрии

- металл и индикатор должны давать комплекс в соотношении **1:1**
- окраска индикатора должна отличаться от окраски комплекса **MeInd**
- комплекс **MeInd** должен быть достаточно устойчивым
- устойчивость комплекса **MeInd** должна быть меньше устойчивости комплексоната металла **MeY**, который является продуктом титрования (разница в 10-100 раз)
- изменение окраски при титровании должно быть контрастным



# Применение комплексонометрии

- Определение **временной** (карбонатная - присутствие гидрокарбонатов кальция, магния и железа) и **постоянной** (некарбонатная - присутствие сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа) **жесткости воды**
- Определение **общей жесткости** воды
- Определение **солей тяжелых металлов**