

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

План:

- 1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа.*
- 2. Состав растворов и посуда в титриметрическом анализе.*
- 3. Приёмы (способы) титрования.*
- 4. Классификация методов титриметрического анализа.*
- 5. Кислотно–основное титрование. Выбор индикатора.*

*1. Сущность
и основные понятия
титриметрического
анализа.*

Титриметрический анализ заключается в измерении объема раствора реагента, затраченного на взаимодействие с определяемым компонентом.

Титр (Т) – это число граммов растворённого вещества в 1 мл раствора.

При этом концентрация реагента должна быть предварительно установлена.

Расчёт в данном методе анализа основан на

законе эквивалентов:

массы реагирующих веществ

прямо пропорциональны

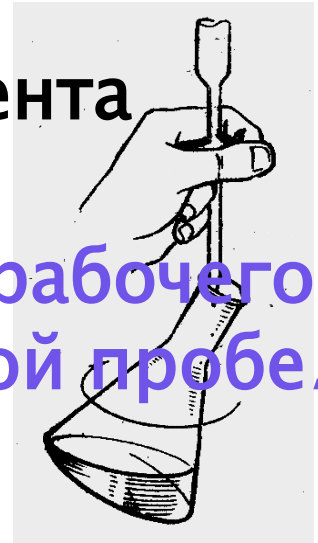
молярным массам их эквивалентов.

$$C_{\text{ЭКВ}1} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ}2} \cdot V_2 ; \quad (C_{\text{ЭКВ}} = C(1/z(x)))$$

Титрованный (стандартный) раствор – это раствор, концентрация которого известна с высокой точностью.

Раствор с известной концентрацией реагента называется *рабочим* или *титрантом*.

- ▶ *Титрование* – это процесс прибавления рабочего (титрованного) раствора к анализируемой пробе.
- ▶ Титрование необходимо продолжать до *ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ*.
- ▶ Точку эквивалентности устанавливают с помощью химических индикаторов – веществ, способных изменять свою окраску в точке эквивалентности, или с помощью специальных приборов



*Реакций, применяемые в титриметрии.
должны удовлетворять следующим
требованиям:*

1. реакция должна протекать количественно;
2. реакция должна идти с большой скоростью;
3. реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;
4. должен существовать способ определения окончания реакций.

▶ Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

2. Состав растворов и посуда в титриметрическом анализе.

В титриметрическом анализе для выражения состава растворов используют молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также готовят заданные растворы из растворов с массовой долей.

- ▶ **Массовая доля вещества (ω)** – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора $m(p-ra)$:

$$\omega(x) = m(x) / m(p-ra).$$

Массовая доля – безразмерная величина.
Ее выражают в долях или в %.

► *Молярная концентрация $C(x)$*

показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(x) = n(x)/V(\text{р-ра}).$$

Молярная концентрация эквивалента $C(1/z(x))$

(нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

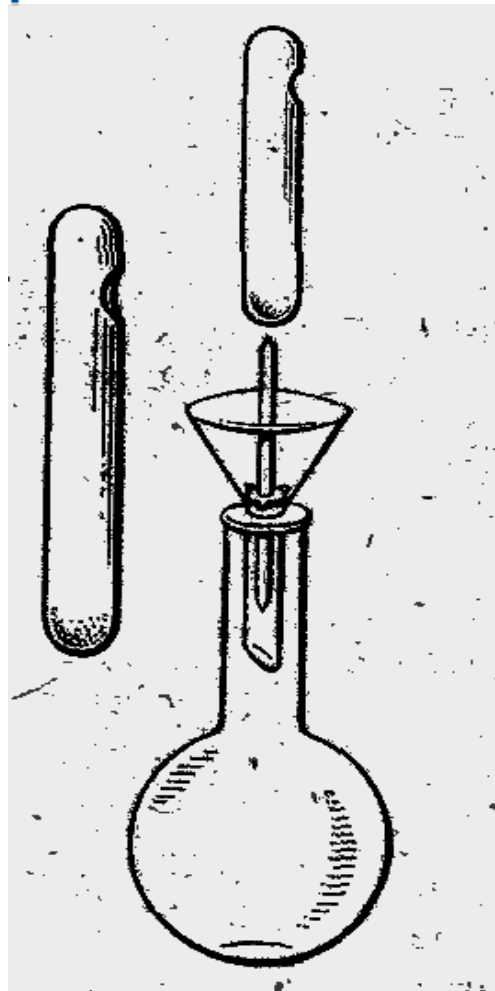
$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(\text{р-ра}).$$

Титр и молярная концентрация эквивалента связаны между собой уравнением:

$$C(1/z(x)) = T \cdot 1000 / M(1/z(x))$$

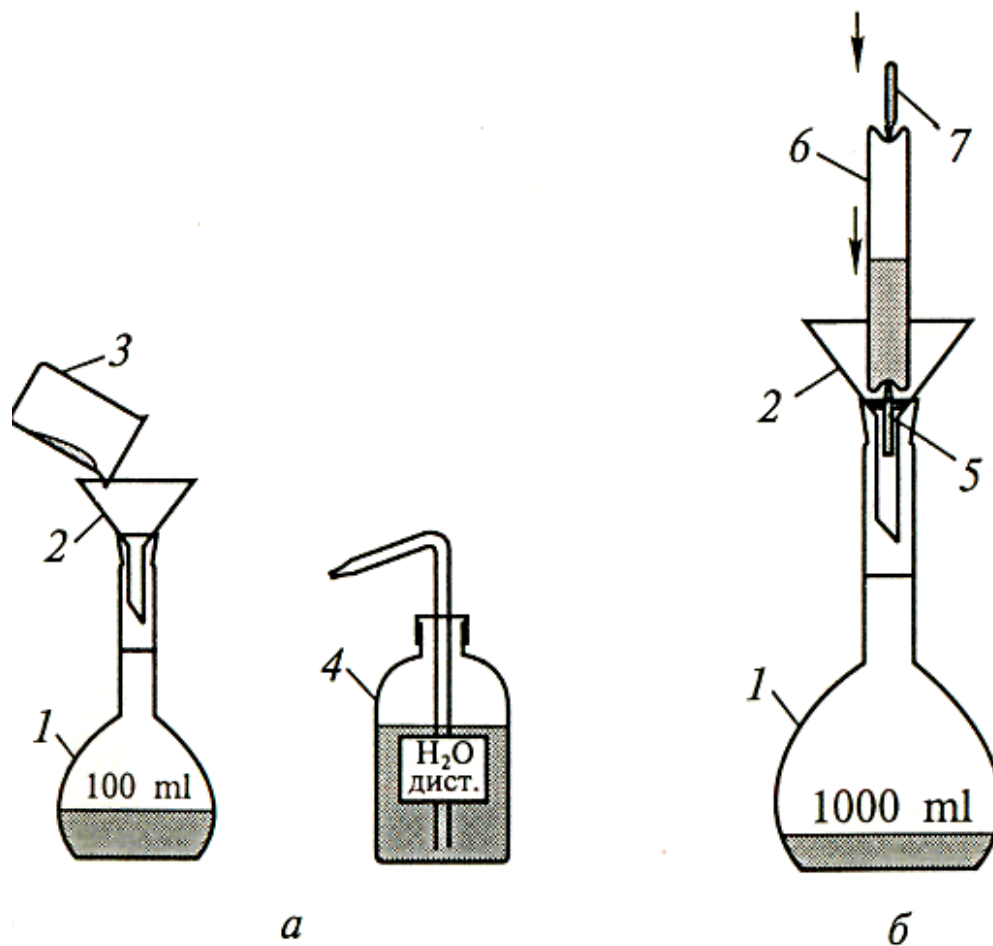
В зависимости от способа приготовления титранты (рабочие растворы) бывают **стандартные** или приготовленные и **стандартизированные** или установленные.

Стандартные растворы готовят точной концентрации
из фиксаналов
или растворением точной навески чистого вещества в
определённом объёме воды.



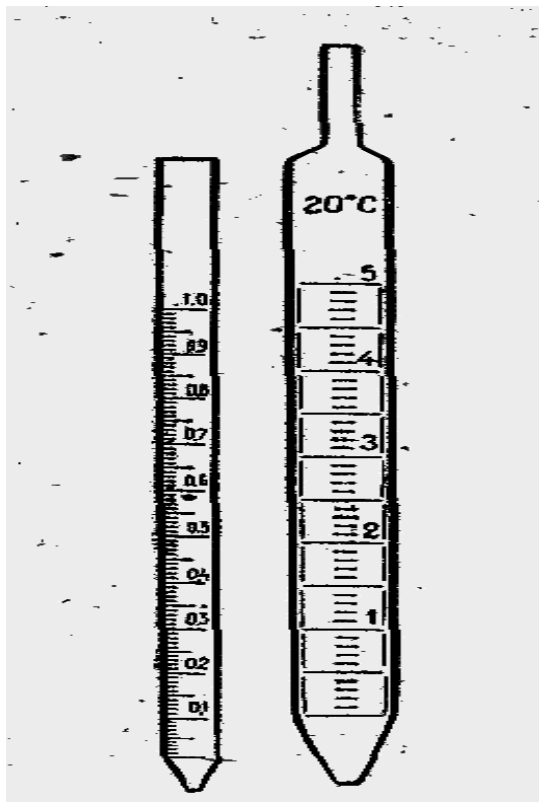
Приготовление рабочего раствора из фиксанала

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

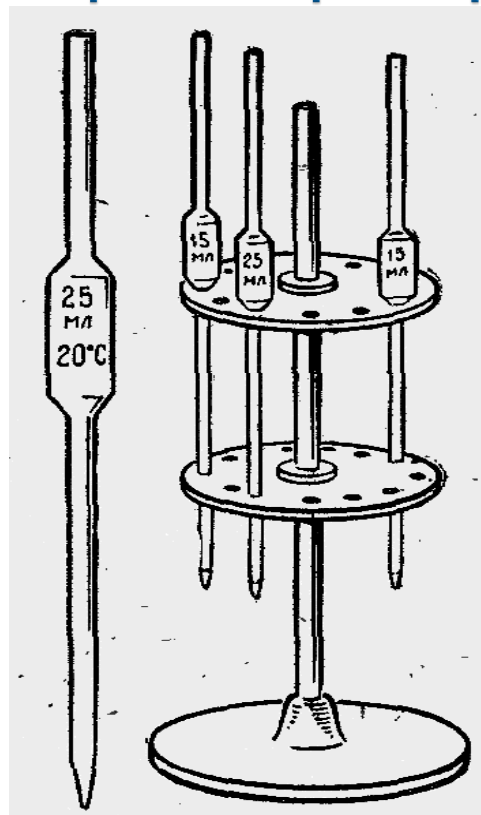


a — по точной навеске вещества; *б* — из фиксаналя; 1 — мерная колба; 2 — воронка; 3 — стаканчик для взвешивания; 4 — пластмассовая промывалка с дистиллированной водой; 5 — нижний боек; 6 — ампула с фиксаналом; 7 — верхний боек

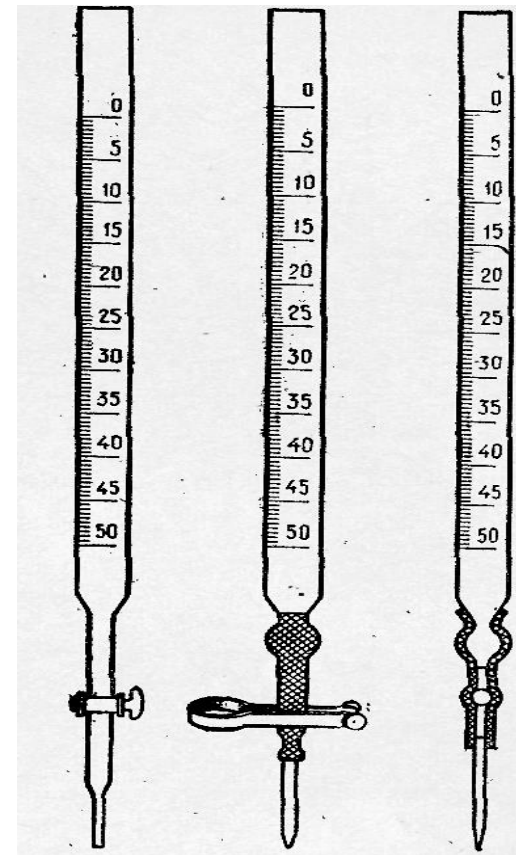
Для точного измерения объёмов в титриметрическом анализе используются мерные колбы, мерные пипетки и бюретки, а для приблизительных измерений применяются мерные цилиндры, мензурки и мерные пробирки.



Градированные пипетки

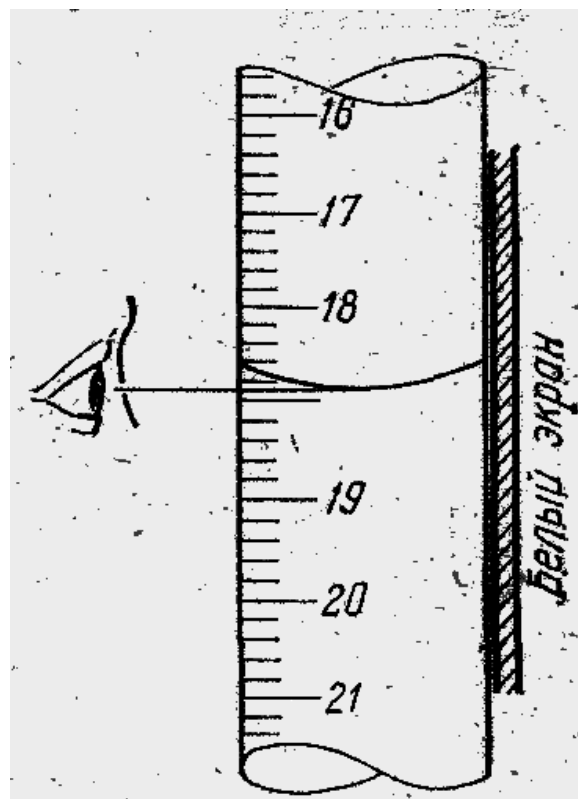


Пипетки Мора



Бюретки с различными затворами

Прозрачные жидкости отмеривают по нижнему краю мениска, а окрашенные (KMnO_4) – по верхнему.



Наблюдение за положением мениска раствора в бюретке

3. ПРИЁМЫ (СПОСОБЫ) ТИТРОВАНИЯ.

Различают несколько *способов (приёмов)* выполнения титриметрического анализа: прямое титрование, обратное титрование и титрование заместителя.

Прямое титрование состоит

в непосредственном прибавлении рабочего раствора к пробе с определяемым веществом.

Например, пусть требуется определить концентрацию гидроксид-ионов в растворе. Возьмем рабочий раствор хлороводородной кислоты и будем прибавлять его к исследуемой пробе. При этом происходит реакция нейтрализации



- ▶ **Обратное титрование** основано на использовании двух рабочих растворов. Сначала к анализируемой пробе приливают **точно измеренное избыточное количество** первого рабочего раствора, в котором содержится реагент, взаимодействующий с определяемым веществом.
- ▶ **Непрореагировавший избыток этого реагента оттитровывают с помощью второго рабочего раствора.**
- ▶ **Метод обратного титрования применяют в тех случаях, когда исследуемое вещество обладает повышенной летучестью.**

- ▶ В некоторых вариантах титриметрического анализа сначала проводят реакцию определяемого вещества с каким-либо реагентом, а затем *титруют один из продуктов этой реакции*. Такой способ называется *титрованием заместителя (косвенное титрование)*.
- ▶ Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток KI.

Происходит реакция



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Титриметрические методы анализа
классифицируют

*по типу выполняемых химических
реакций.*

При этом различают методы
нейтрализации,
осаждения,
комплексобразования,
окисления–восстановления.

Метод нейтрализации применяется для определения кислот и оснований.

- ▶ Основу метода составляет реакция нейтрализации.



- ▶ Реакции кислотно–основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически.

Метод осаждения объединяет те случаи определений, при которых в результате взаимодействия реагента с исследуемым веществом образуется малорастворимое соединение, например: AgCl , BaSO_4 или PbSO_4 .

Метод комплексообразования основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений.

► Эта группа методов объединяется под общим названием *компексонометрия*.

Например, для определения цианид-ионов CN^- часто используют реакцию:



в результате которой образуется устойчивый комплекс

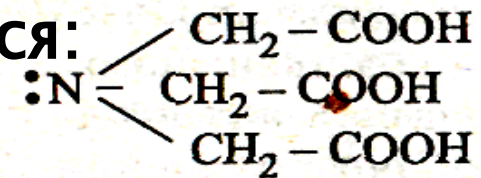
Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней используются специфические вещества – *компексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения.

Комплексоны – это вещества, относящиеся к группе аминокполикарбоновых кислот.

Примерами таких соединений являются:

▶ *Комплексон I*

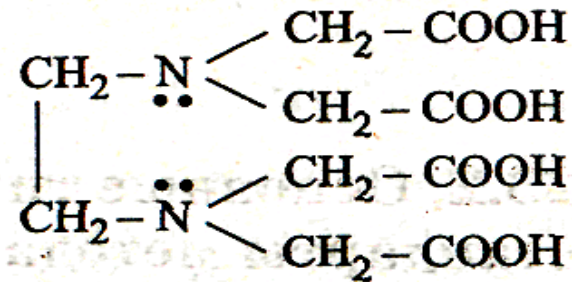
(нитрилотриуксусная кислота – НТА)



(Краткое обозначение H_3Y)

▶ *Комплексон II*

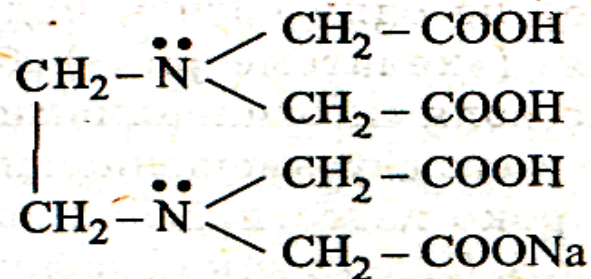
(этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУК)



(Краткое обозначение H_4Y)

▶ *Комплексон III*

(динатриевая соль ЭДТУК, ЭДТА, торговое название – трилон Б)



(Краткое обозначение $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)

С помощью

метода окисления–восстановления

устанавливают содержание окислителей и восстановителей в растворе.

В качестве реагентов в этом методе наиболее часто применяют KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Окислительно–восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *ОКСИДИМЕТРИЯ*.

Рабочими растворами (титрантами) в оксидиметрии являются растворы окислителей и восстановителей.

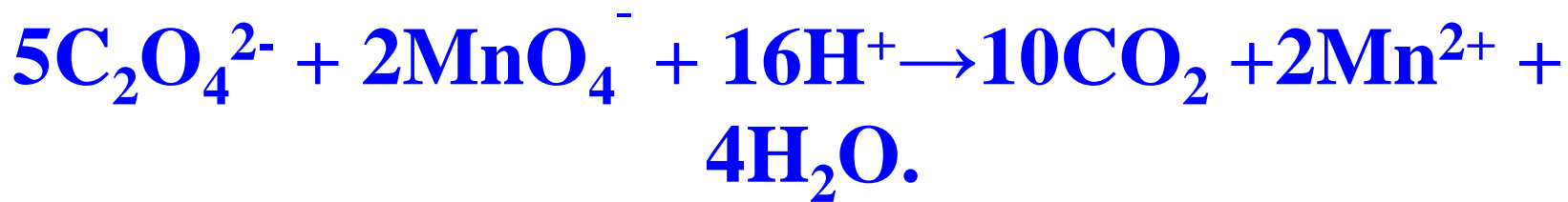
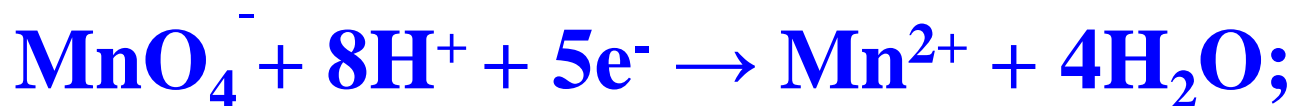
Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

- ▶ 1) *перманганатометрия,*
- ▶ 2) *иодометрия,*
- ▶ 3) *хроматометрия,*
- ▶ 4) *броматометрия,*
- ▶ 5) *нитритометрия.*

Перманганатометрия:

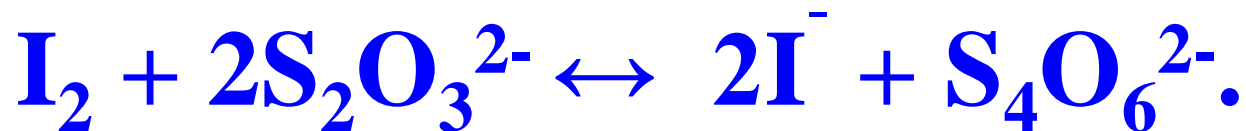
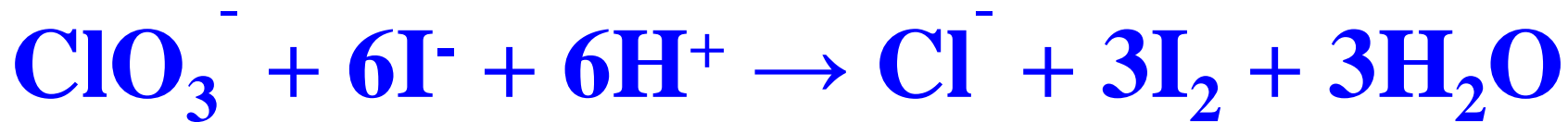
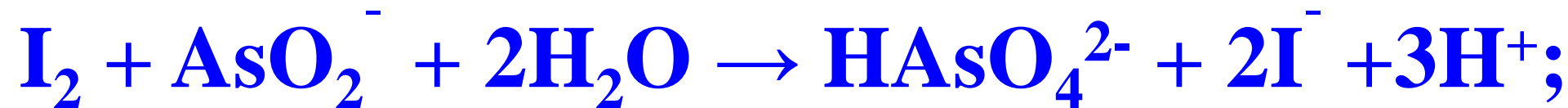
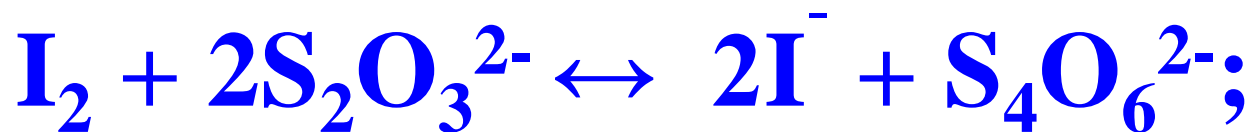
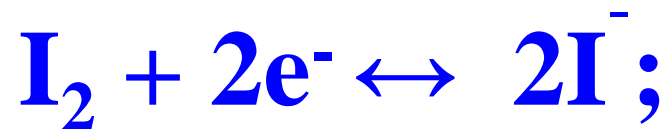
основным титрантом служит раствор KMnO_4 ;

в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II) FeSO_4 или щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



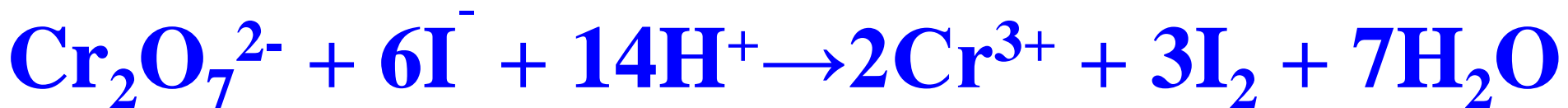
Иодометрия:

титранты — растворы йода
и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Хроматометрия:

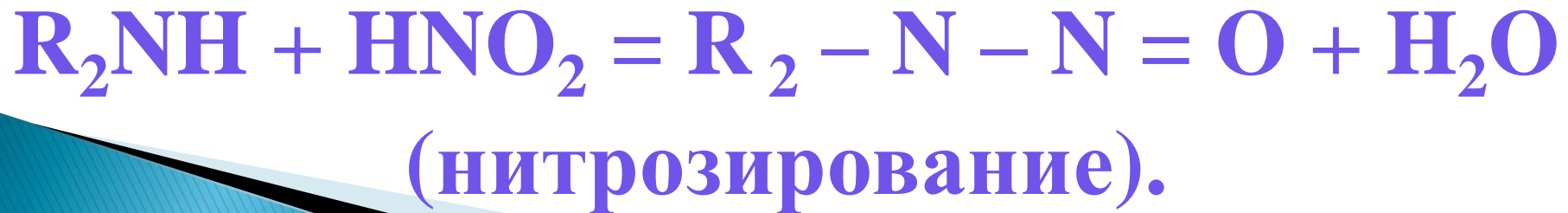
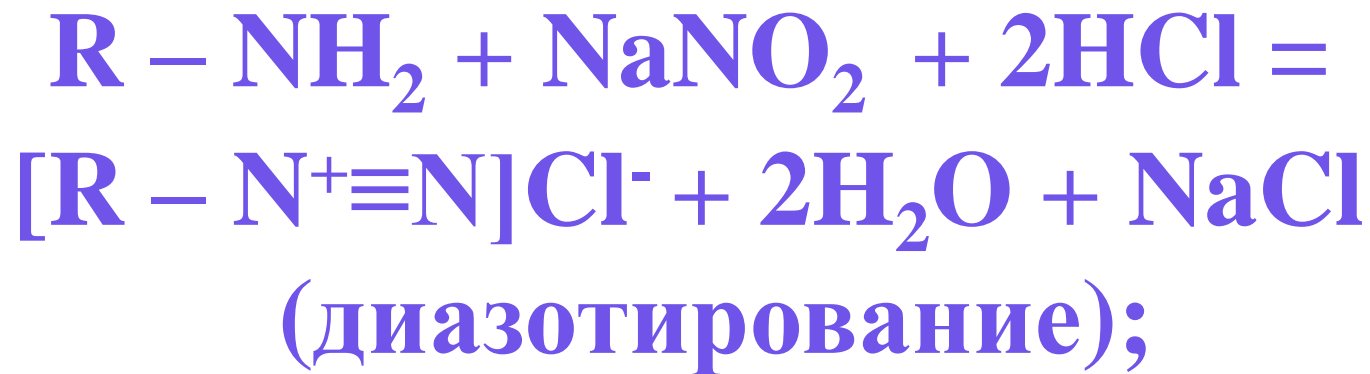
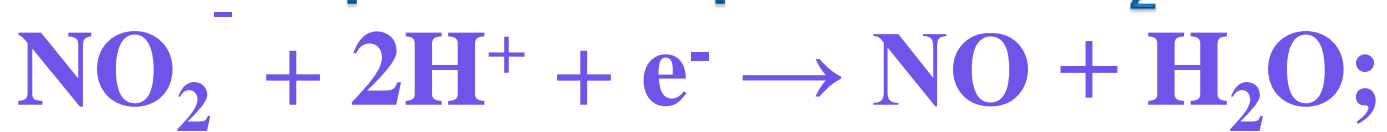
основной титрант — раствор дихромата калия
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



Броматометрия: титрант — раствор бромата калия KBrO_3 .



Нитритометрия: титрант — раствор
нитрита натрия NaNO_2 .



► В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности.

► Например, в перманганатометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора KMnO_4 (так называемое *безиндикаторное* титрование).

► В йодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с йодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения окислительного потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

5. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ. ВЫБОР ИНДИКАТОРА.

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту.

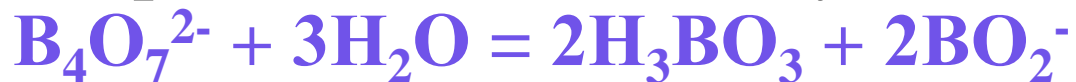
В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т. д.) той же концентрации.

Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ.

Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) или декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).

Бура при растворении взаимодействует с водой:



и образовавшийся метаборат титруют кислотой:



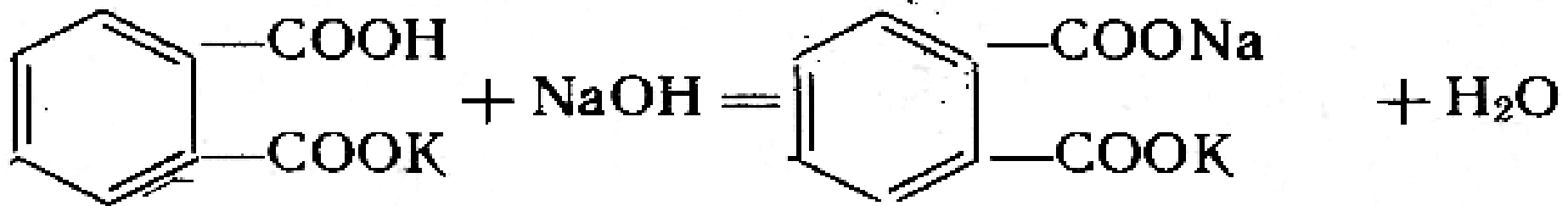
На 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль H^+ :



и молярная масса эквивалента буры равна:

$$\begin{aligned} M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= 1/2M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \\ &= 381.42/2 = 190,71 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия и другим веществам (щавелевой кислоте, бензойной кислоте и т. д.).



Выбор индикатора.

- ▶ Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют индикаторы (от лат. *indicare* — показывать, обнаруживать).
- ▶ В первых титриметрических определениях (1729) в качестве основания использовали карбонат калия (поташ) и точку эквивалентности устанавливали по прекращению выделения газа.
- ▶ *Впоследствии в методе кислотно–основного титрования наиболее широкое распространение получили цветные индикаторы, окраска которых зависела от pH раствора.*

Индикаторы кислотно–основного титрования – это сложные органические вещества, которые способны изменять свою окраску в зависимости от pH раствора.

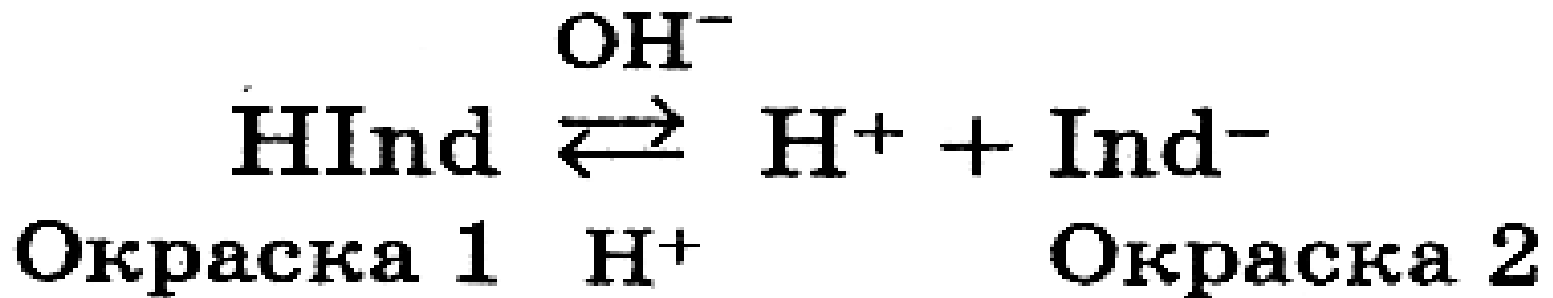
Известно около 200 кислотно–основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений.

Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы **трифенилметана** (фенолфталеин, тимолфталеин, феноловый красный, кристаллический фиолетовый и др.) и группы **азосоединений** (метилоранж, метиловый красный и др.).

ОКРАСКА УНИВЕРСАЛЬНОГО ИНДИКАТОРА В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH- СРЕДЫ

pH Индикатор	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Тропесолит	Red	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Метиловый оранжевый	Red	Red	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Метиловый красный	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Алиларин. желтый Р	Red	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Orange	Brown	Brown
Бромтимол. синий	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue
Фенолфталеин	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Pink	Pink	Pink	Pink	Pink	Pink	Pink
Универсальный	Red	Pink	Light Pink	Red	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Dark Blue	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple

Свойства кислотных индикаторов характеризуются следующим равновесием:



- ▶ Изменение кислотности раствора приводит к смещению равновесия диссоциации либо вправо (увеличение рН), либо влево (уменьшение рН). Это сопровождается изменением соотношения молекулярной и ионной форм индикатора и, следовательно, изменением окраски раствора.

Для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 ед. рН: от $pH_1 = pK - 1$ до $pH_2 = pK + 1$.

- ▶ *Показатель титрования pT – это значение рН в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование.*
- ▶ Показатель титрования pT обычно равен рН раствора, при котором концентрации обоих окрашенных форм индикатора равны, т.е.
 $[HInd] = [Ind^-]$
и тогда соблюдается равенство: $pT = pH = pK$.

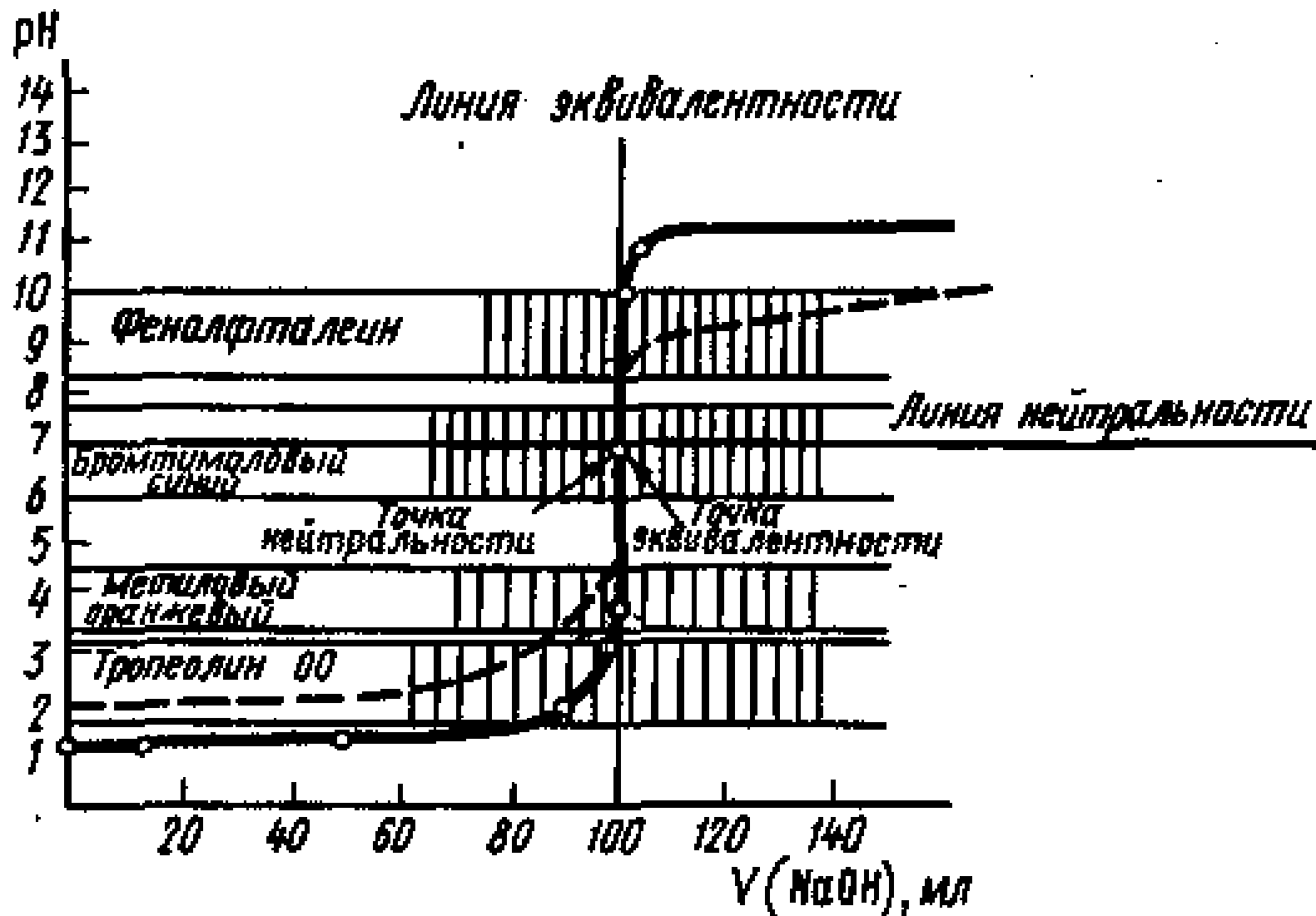
Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	Интервал перехода окраски, рН	Окраска	
		Кислая среда	Щелочная среда
Метилоранж	3,1 – 4,4	Розовая	Желтая
Лакмус	5,0 – 8,0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	Бесцветная	Малиновая

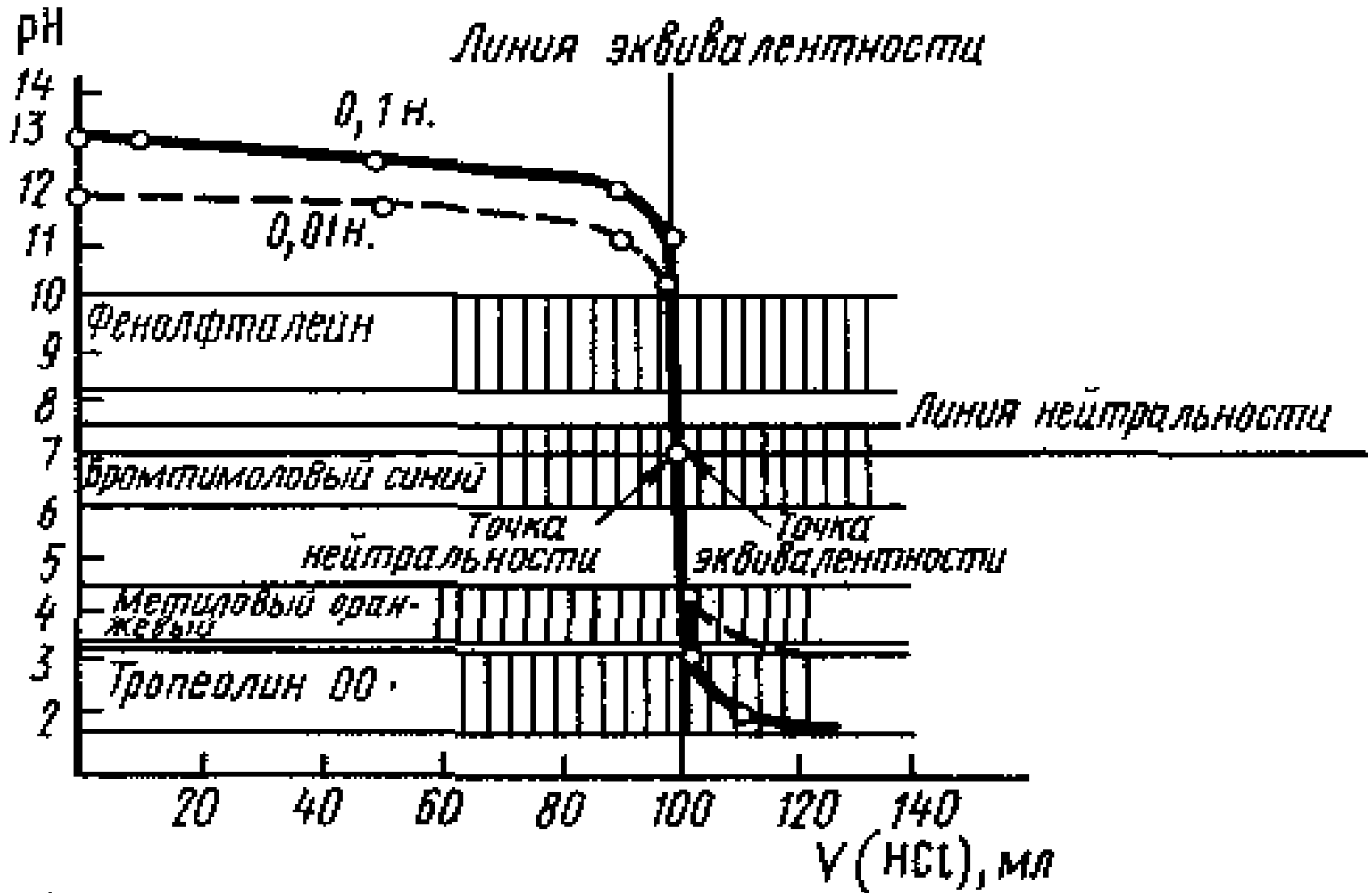
Кислотно–основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности. Правильно выбранный индикатор *изменяет окраску в области скачка титрования.*

- ▶ Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. *Линия нейтральности* – это линия при $pH=7$. Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют *точкой эквивалентности*, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют *точкой нейтральности*. При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают. Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют *скачком титрования*.
- ▶ *У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования.*

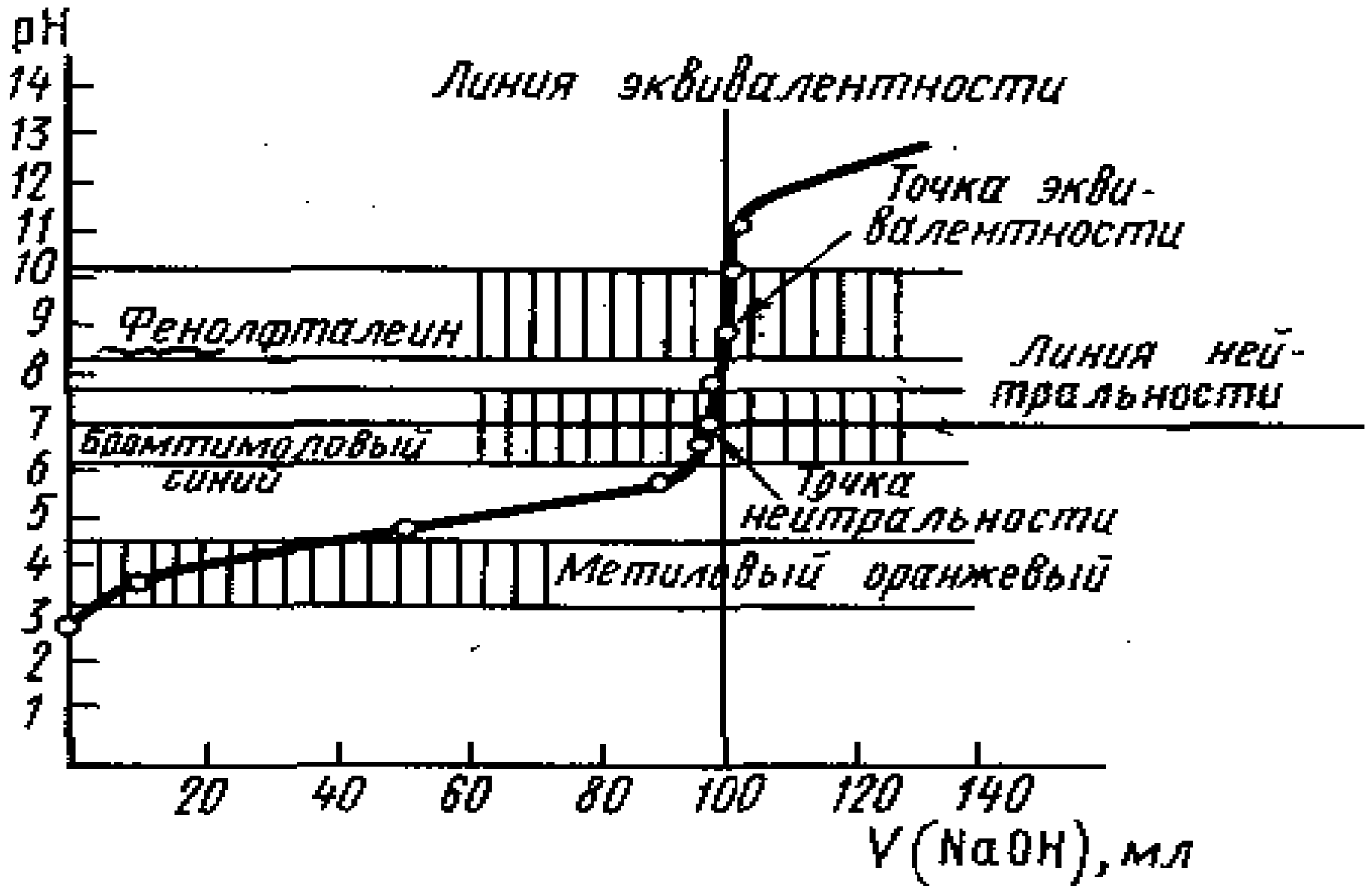
Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH



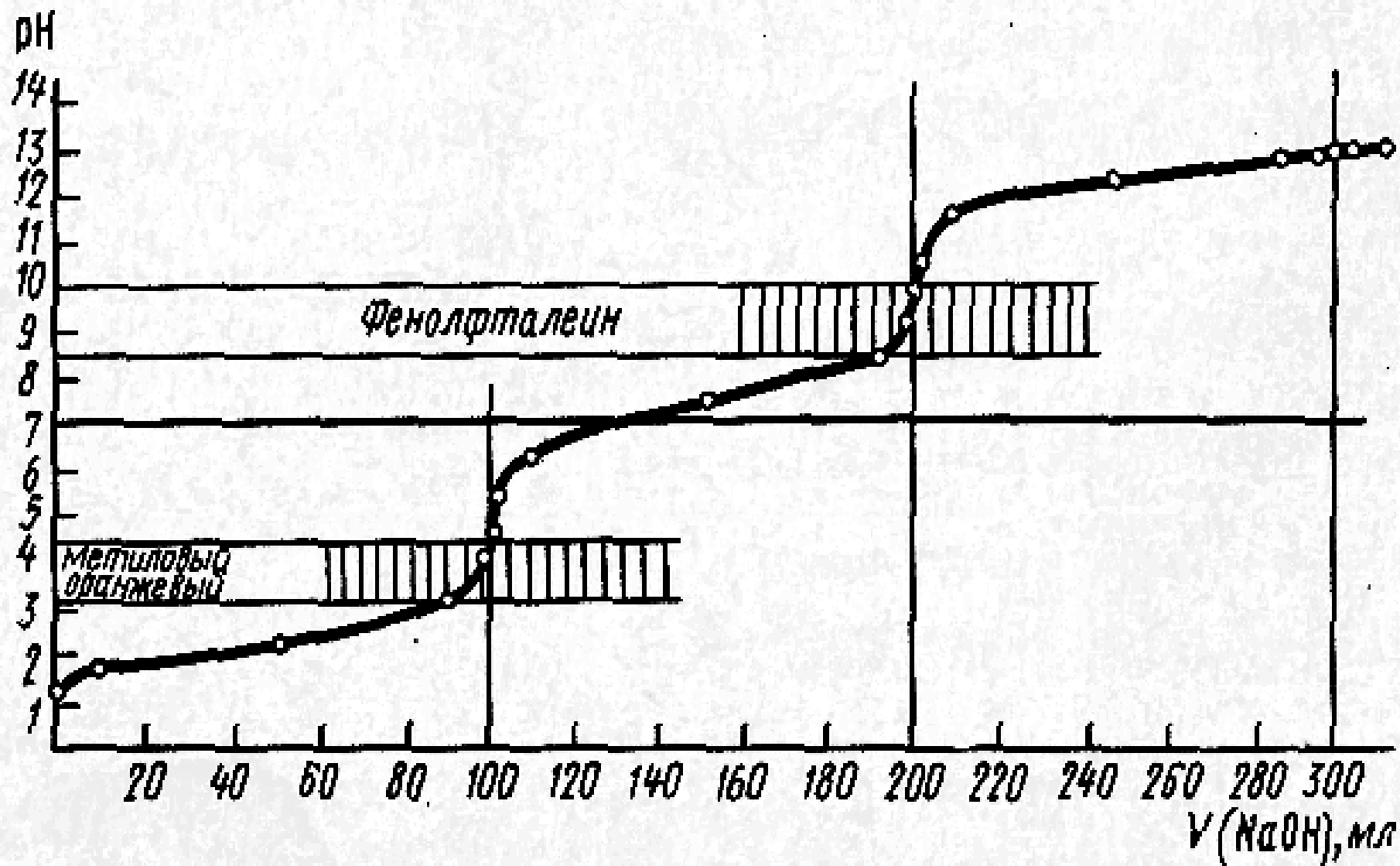
Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М NaOH 0,1 М раствором HCl



Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH



Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH



Правило выбора индикатора можно также сформулировать, пользуясь понятием pT .

Индикатор пригоден для данного титрования, если его pT лежит в пределах скачка титрования.

Точность титриметрических определений составляет 0,2 – 0,3 %.

Особенностью титриметрического метода является необходимость выбора оптимального значения рН в каждом конкретном определении.

Спасибо за внимание!

