

Титриметрический метод анализа

Виды концентраций. Сущность титриметрии. Закон эквивалентов Дальтона. Требования к реакциям, используемым в титриметрии. Первичные и вторичные стандарты. Кривая титрования. Скачок титрования. Методы установления точки эквивалентности. Общие приемы титрования. Основные методы титриметрического анализа. Кисотно-основное титрование.

Титриметрия относится к количественным методам анализа. В титриметрическом анализе количественное определение веществ осуществляется путем точного измерения объёмов реагентов. Причем, концентрация одного из реагентов известна, а концентрация другого устанавливается в ходе анализа. В этом виде анализа чаще имеют дело с количеством вещества в определенном объеме, т.е. с концентрацией. В СИ основной единицей объёма служит м³ или куб. дециметр дм³, который в точности равен 1 л. Рассмотрим и повторим все основные виды концентраций:

1) **Молярная концентрация C_M** равна отношению числа молей (количества вещества ν «ню») растворенного вещества к объёму раствора:
$$C_M = \frac{\nu}{V} \quad [\text{моль} / \text{л}]$$

Этот термин распространяется на атомы, ионы, молекулы и т.д. Молярную концентрацию выражают сокращенно буквенным обозначением М. Пример правильного обозначения молярной концентрации: $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$ или $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}$

Массовая концентрация равна отношению массы растворенного вещества к объёму раствора. Единицы массовой концентрации кг/дм³ или кг/л а так же кратные дольные единицы. К массовым концентрациям относятся титр и моляльность.

Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора (титр по исходному веществу)

$$T = \frac{m}{V} ; \quad [\text{г/мл}] ;$$

$T_{\text{HCl}} = 0,00036 \text{ г/мл}$. Данная запись означает, что 1 мл раствора содержит 0,00036 г соляной кислоты.

Титр по определяемому веществу показывает число граммов определяемого вещества, с которым реагирует 1 мл данного раствора. Пример: $T_{\text{HCl/CaCO}_3} = 0,005 \text{ г/мл}$. Данная запись означает, что 1 мл раствора HCl реагирует с 0,005 г карбоната кальция (определяемое вещество).

Моляльность показывает количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя. Однако, главным видом концентрации в титриметрическом анализе является **нормальная концентрация**, которая основана на понятии «эквивалент».

В кислотно-основных реакциях эквивалент – это условная или реальная частица, которая в данной реакции соединяет, замещает, высвобождает 1 ион водорода или каким-то другим образом равноценна 1 иону водорода. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент – это условная или реальная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает 1 электрон или каким-то другим образом равноценна 1 электрону.

Таким образом, эквивалентом называют условную или реальную частицу какого-либо вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна 1 иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления - 1 электрону. Определение эквивалента вещества удобно выполнять при помощи фактора эквивалентности. Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньшей 1. **Фактор эквивалентности – это число, обозначающее какая доля реальной частицы вещества X эквивалента 1 иону водорода в данной кислотно-основной реакции или 1 электрону в данной реакции окисления-восстановления.**



Для определения фактора эквивалентности $f_{\text{экв.}}$ в данной кислотно-основной реакции, необходимо коэффициенты, стоящие перед исходными веществами разделить на величину максимального коэффициента (в данном случае это 2). Получим уравнение с дробными стехиометрическими коэффициентами, которые и будут являться факторами эквивалентности:

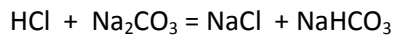


$f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, а эквивалент – условная частица $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$. В этом случае эквивалент соответствует половине молекулы карбоната натрия.

$f_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 1$, а эквивалент – реальная частица HCl. В данном случае эквивалент соответствует молекуле HCl.

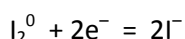
Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие.

Пример: уравнение взаимодействия кислоты с солью может пойти по другому пути, если взять их эквимольные количества:



В данном случае, $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$. а эквивалент Na_2CO_3 - это реальная частица Na_2CO_3 .

Для окислительно-восстановительной реакции:



$f_{\text{экв.}}(\text{I}_2) = 1/2$, а эквивалент – условная частица $1/2\text{I}_2$

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу 1 моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X.

$M(\text{Э}) = M \cdot f$ [г/моль]

Эту величину называют так же эквивалентной массой и обозначают **$\text{Э} = M \cdot f$** .

Ранее эту величину (в старых учебниках) называли **грамм-эквивалентом**.

Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация равна отношению количества вещества эквивалента (n) в растворе к объёму этого раствора.

$C(f_{\text{экв.}}(X) \cdot X) = n(f_{\text{экв.}}(X) \cdot X) / V$

Пример: $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$

моль/л или $1\text{N H}_2\text{SO}_4$;

Приведенная запись означает, что 1 л раствора содержит 1 моль $1/2$ молекулы H_2SO_4 .

В целях лучшего усвоения нового материала приведены для сравнения формулы для расчета молярной концентрации (слева) и нормальной концентрации:

$$\nu = \frac{m}{M}; C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \quad n = \frac{m}{\mathcal{E}}; C_H = \frac{n}{V} = \frac{m}{\mathcal{E} \cdot V}$$

ν – количество вещества; n – количество вещества эквивалента.

Раствор, содержащий моль эквивалентов в литре называют **нормальным**. При этом обязательно надо указывать $f_{\text{экв}}$.

Примеры: децинормальный раствор

0,1N Na_2CO_3 ($f = 1$) (в 1 л раствора растворено 10,6 г Na_2CO_3);

0,1N Na_2CO_3 ($f = 1/2$) (в 1 л раствора растворено 5,3 г Na_2CO_3)

Если $f_{\text{экв.}} = 1$, то молярная и нормальная концентрация совпадают и вполне можно обойтись молярными концентрациями. Однако, в силу традиций ещё широко используется нормальная концентрация. Для перевода нормальной концентрации в молярную можно использовать формулу: **$C(M) = C(H) \cdot f$**

Сущность титриметрии.

Название метода произошло от слова «титр». Титр – один из видов массовой концентрации, в переводе с французского означает титул, качество. Титриметрический анализ основан на **законе эквивалентов Дальтона**, который гласит, что вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах (или согласно своим химическим эквивалентам): **$n_1 = n_2$**

Используя данный закон можно определять концентрации растворов. Выразим эквиваленты веществ через их нормальные концентрации: $n = C_H \cdot V$. Тогда для двух реагирующих соединений, в соответствии с законом Дальтона имеем:

$$\underline{C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2} \quad ;$$

По данной формуле можно рассчитать неизвестную концентрацию определяемого вещества C_2 если известна концентрация другого вещества, а так же определены объёмы реагирующих веществ: **$\underline{C_2 = C_1 \cdot V_1 / V_2}$** .

Данный метод основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют **точкой эквивалентности (ТЭ)** раствор с известной концентрацией вещества (так называемый **титрант**) постепенно, небольшими порциями добавляют к раствору определяемого вещества. Данный процесс называют **титрованием**. Титрант или титрованный раствор часто называют также **рабочим раствором или стандартным**. В точке эквивалентности количество добавленного титранта, химически эквивалентно количеству титруемого вещества, т.е. $n_1 = n_2$. На практике фиксируют точку конца реакции, которая с какой-то степенью приближения соответствует ТЭ. В химических методах анализа её фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту

(изменению окраски раствора, выделению осадка) вызываемому или исходным соединением или продуктом реакции, но чаще всего специально введенным в систему веществом – индикатором. В физико-химических методах анализа конечную точку определяют по резкому изменению измеряемого параметра – pH, потенциала, электрической проводимости и т.д.

Реакции, используемые в титриметрии, должны соответствовать определенным требованиям: реакция должна быть стехиометричной (т.е. строго протекать по химическому уравнению), не осложняться побочными реакциями, протекать быстро, количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой и обязательно должен существовать способ определения окончания реакции. В титриметрии используют реакции всех типов – с переносом протонов, электронов, а также процессы осаждения и комплексообразования. Титриметрические методы подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода на 4 большие группы. В каждой из этих групп выделяют частные методы, связанные с применяемым титрантом. Классификация методов титриметрии приведена в табл.5. В таблице приведены далеко не все используемые методы, в действительности их гораздо больше!

Таблица 5. Классификация титриметрических методов по типу химической реакции.

Тип реакции, метод титрования	Подгруппа методов	Вещества, используемые для приготовления рабочих растворов
$H^+ + OH^- = H_2O$ кислотно-основное титрование	ацидиметрия алкалиметрия	HCl NaOH, Na_2CO_3
$OK_1 + BOС_2 =$ $OK_2 + BOС_1$ окислительно-восстановительное титрование	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия	$KMnO_4$ $Na_2S_2O_3$ $KBrO_3$ I_2 , $K_2Cr_2O_7$
$M + L = ML$ комплексометрическое титрование	Меркуриметрия комплексометрия	$Hg(NO_3)_2$ ЭДТА
$M + X = MX \downarrow$ осадительное титрование	аргентометрия меркурометрия	$AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$

По способу выполнения различают **прямое, обратное титрование и титрование заместителя**. При прямом титровании, титрант непосредственно добавляют к титруемому (определяемому) веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше. Прием обратного титрования используют в случае, если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты. В этом случае добавляют к определяемому веществу заведомый избыток титранта T_1 , доводят реакцию до конца, и затем избыток оттитровывают другим титрантом T_2 с концентрацией C_2 . Далее производят расчет, с учетом того, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1 равное разности $C_{T1} \cdot V_{T1} - C_{T2} \cdot V_{T2}$

Титрование заместителя используют, если реакция нестехиометрична или протекает медленно. Поэтому, в начале, проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт (заместитель) оттитровывают подходящим титрантом. В данном случае, n (заместителя) = n (определяемого вещества).

Как правило, один и тот же определяемый раствор титруют 3-4 раза, выполняют так называемые параллельные опыты. При этом, возможны 2 варианта выполнения титрования: метод пипетирования и метод отдельных навесок. **Метод пипетирования** состоит в титровании равных порций раствора (**аликвот**), отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема, в которой растворена навеска анализируемого вещества. Данный метод титрования более экспрессен и менее трудоёмок, чем **метод отдельных навесок**, суть которого заключается в том, что на аналитических весах берут несколько навесок определяемого вещества, далее их растворяют в небольших объемах растворителя, и проводят титрование в каждом растворе. Данный метод более точен, чем первый. В аналитической лаборатории более распространен метод пипетирования, как более экспрессный. Титрант с известной концентрацией называется стандартным раствором. По способу приготовления различают **первичные и вторичные стандартные растворы**. Первичный стандарт готовят растворением точно взвешенного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Титр первичного стандарта рассчитывают по формуле $T = a/V$. При необходимости производят пересчет в нормальную концентрацию. Первичные стандарты должны отвечать следующим требованиям:

- 1) их состав должен строго соответствовать химической формуле. 2) содержание примесей не должно превышать 0,05 %.
- 3) Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре, не взаимодействовать с компонентами воздуха. 4) Вещества не должны претерпевать изменений при высушивании и обладать большой молярной массой эквивалента. 5) Первичный стандарт должен быть безводным и нелетучим.

К вторичным стандартам относятся вещества не соответствующие перечисленным требованиям. Их получают следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, далее определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

Кривые титрования

В процессе титрования происходит постоянное изменение равновесных концентраций реагирующих веществ. При этом соответственно изменяются свойства раствора. Например, при кислотно-основном титровании изменяется pH раствора, при окислительно-восстановительном титровании меняется потенциал системы и т.д. (табл.6).

Таблица 6. Методы титрования и параметры, определяющие свойства титруемой системы.

Метод титрования	свойство	Параметры, определяющие свойства системы
Кислотно-основное	$pH = -\lg a_{H^+}$	pH растворов протолитов

Окислительно-восстановительное	$E_{\text{ox/red}}$	E_A^0, E_B^0
Комплексонометрия	$pM = -\lg a_M^{n+}$	β (константа устойчивости комплекса)
Осадительное	$pM = -\lg a_M^{n+}$	K_s (ПР)

Ход реакции титрования может быть изображен графической моделью, называемой **кривой титрования**.

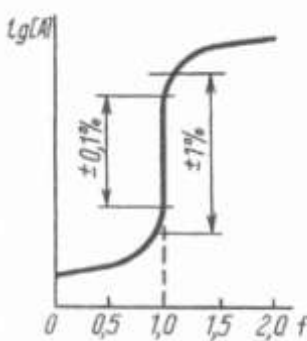


Рис. 3 Монологарифмическая кривая титрования

Где $\lg[A]$ – логарифм концентрации определяемого вещества;

Где f - степень оттитрованности, величина, показывающая, сколько титранта добавлено в анализируемую смесь по отношению к количеству определяемого компонента.

Если $f = 1$, это означает, что количество добавленного титранта эквивалентно количеству определяемого компонента, это ТЭ.

Если $f < 1$, то количество добавленного титранта меньше количества определяемого компонента (раствор недотитрован).

Если $f > 1$, то количество добавленного титранта больше количества определяемого компонента (раствор перетитрован).

Иногда по оси абсцисс вместо степени оттитрованности откладывают объём титранта V (мл).

Логарифмические кривые имеют s-образную форму. На любой кривой титрования имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи ТЭ) изменения рассчитываемого параметра.

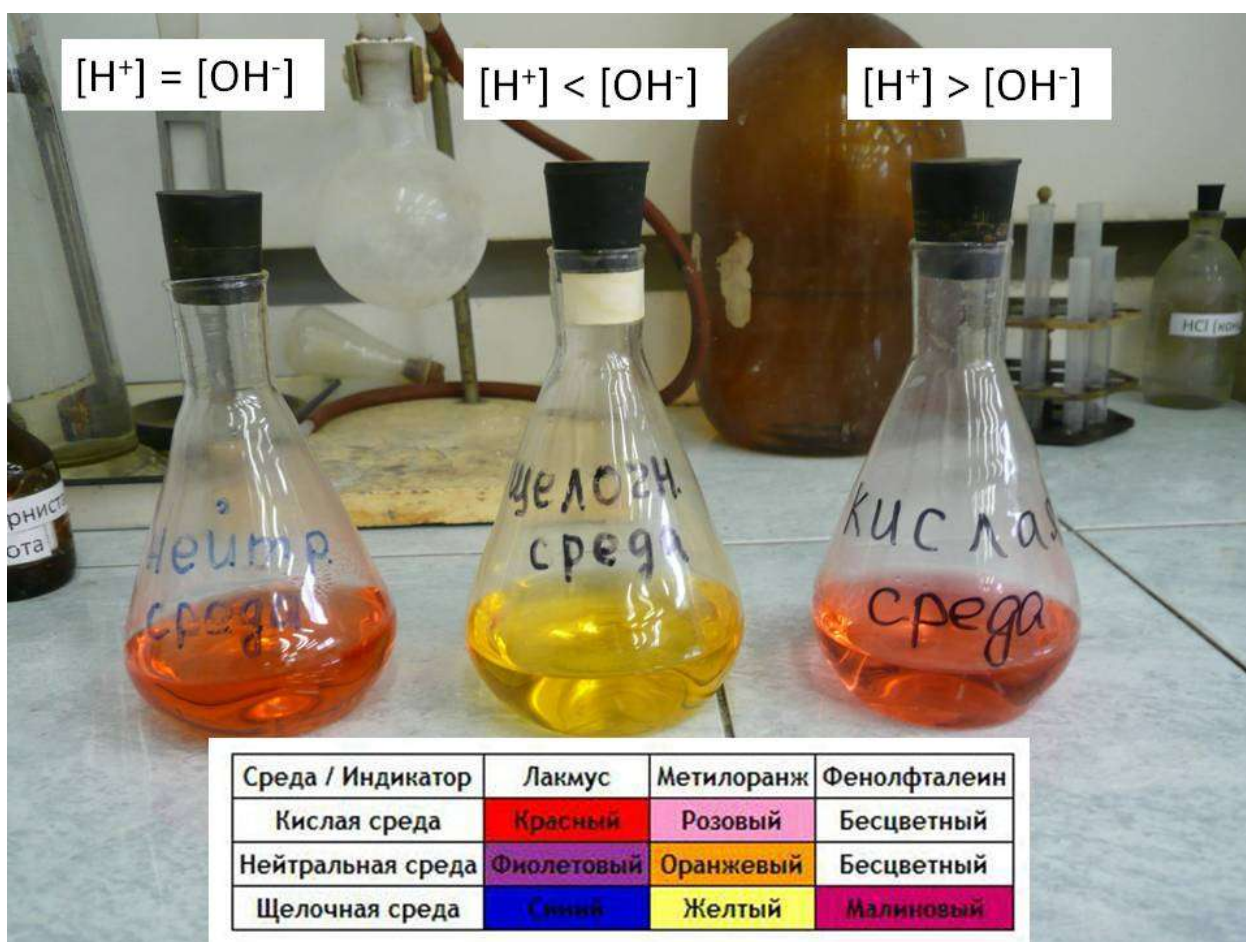
Практическое значение для анализа имеет область кривой титрования, называемая **скачком титрования**, в которой происходит резкое скачкообразное изменение свойства системы (эта область отмечена на рис.3 стрелками). Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования. Это связано с тем, что в области скачка происходит изменение концентрации реагирующих веществ на несколько порядков. Началом скачка считается момент добавления

99,9% титранта (недотитровано 0,1% анализируемого вещества), а концом титрования – добавление 100,1% титранта (вещество перетитровано на 0,1%). Например, в случае титрования сильной кислоты сильным основанием ($C = 1\text{M}$) скачок титрования составляет $\Delta\text{pH} = 6$ единиц! (т.к. $[\text{H}^+]$ меняется с 10^{-4} до 10^{-10} моль/л), т.е. концентрация ионов водорода уменьшается в миллион раз.

При визуальном фиксировании точки конца реакции с помощью вводимых в систему специальных веществ – индикаторов необходимо провести предварительный расчет области скачка титрования, чтобы правильно выбрать индикатор. Индикатор выбирают так, чтобы его изменение окраски происходило в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в ТЭ). При этом точка изменения индикатора (конечная точка титрования) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительное – если титрование заканчивается после достижения ТЭ, и отрицательное – если раньше). С помощью индикаторов можно отследить точку эквивалентности.



Основные индикаторы, применяемые при определении отдельных показателей качества воды методом нейтрализации, следующие: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный, лакмус.



Кисотно-основное титрование.

Данный метод ещё иногда называют методом нейтрализации.

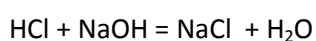
В основе метода кислотно-основного титрования лежит протолитическая реакция: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

В данном методе основной является реакция передачи протонов. Реакции кислотно-основного взаимодействия отличаются высокой скоростью ($\approx 10^{-11}$ с), протекают строго стехиометрично. В зависимости от того, какие вещества используются в качестве титрантов, в кислотно-основном титровании выделяют 2 больших раздела. В алкалиметрии, титрантами являются основания (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$), а определяемыми веществами – кислоты. В ацидиметрии, титрантами являются кислоты (HCl , H_2SO_4), а определяемыми веществами - основания. В качестве первичных стандартов используют карбонат натрия Na_2CO_3 , буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.

Измеряемым параметром в данном методе является pH раствора. Кривые титрования строят в координатах $V(\text{титранта})$ или $f(\text{степень оттитрованности})$ - pH. Данным методом можно определять кислоты, основания, некоторые соли.

В кислотно-основном методе различают следующие случаи титрования:

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием:

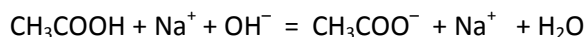
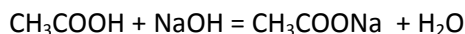


В результате реакции образуется не гидролизующаяся соль и вода, поэтому среда будет нейтральная и pH в ТЭ равен 7.

2. Титрование сильного основания сильной кислотой.

Аналогично предыдущему случаю.

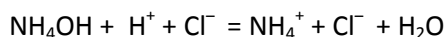
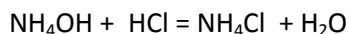
3. Титрование слабой кислоты сильной щелочью.



В результате реакции образуется гидролизующаяся соль CH_3COONa , поэтому ТЭ будет лежать в щелочной среде ($\text{pH} > 7$).

Исходя, из протолитической теории определяем, что образующийся ацетат-ион CH_3COO^- является заряженным основанием, поэтому среда будет щелочная в ТЭ.

4. Титрование слабого основания сильной кислотой:



В результате реакции образуется гидролизующаяся соль NH_4Cl , поэтому ТЭ будет лежать в кислой среде ($\text{pH} < 7$). Исходя, из протолитической теории определяем, что образующийся ион аммония является заряженной кислотой, поэтому среда будет кислая в ТЭ.

Титрование слабого протолита слабым протолитом не выполняется, в виду отсутствия заметного скачка титрования.

Процесс к/о титрования можно изобразить графически при помощи кривых титрования, отложив по оси ординат pH раствора, а по оси абсцисс – степень оттитрованности или объём прилитого титранта. Для построения кривых титрования необходимо выполнить предварительный расчет, который удобно представлять в виде таблицы. По полученным данным строится кривая, которая характеризует изменение pH раствора в зависимости от количества добавленного титранта.

Табл. 7. Расчет кривой титрования 0,1 М HCl раствором титранта NaOH (0,1М)

f (%)	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула для расчета pH	Величина pH
0	HCl, H ₂ O	HCl	$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-Ты}}$	1,0
50	HCl, H ₂ O	HCl	то же	1,3
90	HCl, H ₂ O	HCl	>>	2,0
99	HCl, H ₂ O	HCl	>>	3,0

99,9	HCl, H ₂ O	HCl	>>	4,0
100	H ₂ O	H ₂ O	$pH = 1/2K(H_2O)$	7,0
100,1	NaOH, H ₂ O	NaOH	$pH = 14 - pC_{(щел.)}$	10,0
101	NaOH, H ₂ O	NaOH	то же	11,0
110	NaOH, H ₂ O	NaOH	>>	12,0

Расчет кривых титрования проводится с использованием формул для расчета pH (см. тему «Протолитическая теория»).

Используя данные таблицы, можно установить границы скачка титрования в зависимости от требуемой точности титрования. Чем выше эти требования, тем уже скачок титрования (см. рис.3).

Например, требуемая точность составляет 0,1%, в данном случае скачок титрования будет лежать в пределах pH 4 – 10, а

$\Delta pH = 6$ ($f = 99,9 - 100,1$); при точности 1% - в пределах pH 3 – 11, а $\Delta pH = 7$ ($f = 99 - 101$).

Кривые титрования необходимы для правильного выбора индикатора (подробно об этом ниже).

На рис. 4 и 5 приведены примеры кривых титрования первых двух случаев:

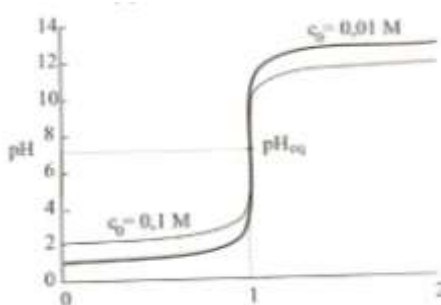


Рис. 4. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

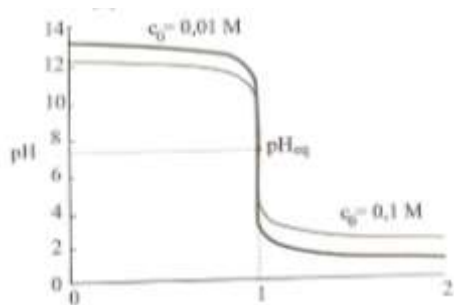


Рис. 5. Кривая титрования сильного основания сильной кислотой.

Сильные кислоты и щелочи определяют прямым титрованием. Аналогичные вычисления выполняют в случае титрования слабого основания сильной кислотой и слабой кислоты сильным основанием. Только формулы для расчета другие, соответствующие слабым протолитам.

Определение слабых электролитов возможно, если, их константы диссоциации больше 10^{-8} . В противном случае, невозможно зафиксировать скачок титрования (рис. 6).

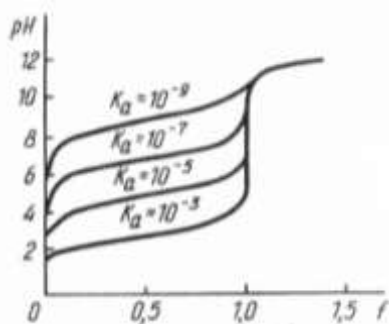


Рис. 6. Влияние силы кислоты (констант кислотности) на величину скачка титрования.

На величину скачка влияет ряд факторов: $K_{\text{дисс.}}$, концентрация веществ, температура раствора, ионная сила и др.

1) Влияние констант диссоциации хорошо проиллюстрировано на рис.6: чем больше $K_{\text{дисс.}}$, тем больше скачок титрования. Самые большие скачки наблюдаются в случае титрования сильного протолита сильным протолитом. При титровании слабого протолита сильным, скачок титрования значительно меньше. К примеру, при титровании 0,1 М CH_3COOH 0,1М NaOH скачок титрования (ΔpH) равен 4,3 при точности 1% (для данного случая это максимальная точность).

2) Чем меньше концентрация титруемого раствора, тем меньше скачок титрования (и наоборот). Предельная концентрация анализируемого раствора в случае сильного протолита - 10^{-4} М; в случае слабого протолита - 10^{-2} М.

3) При повышении температуры скачок титрования уменьшается т.к. меняется ионное произведение воды, входящие в расчетные формулы.

4) Ионная сила влияет незначительно (т.к. меняются концентарционные константы диссоциации).

Интересный случай представляет собой **титрование многоосновных кислот и оснований**. Их титрование возможно по ступеням, если их последовательные константы кислотности различаются более чем в 10^4 раз, т.е. если $K_1/K_2 \geq 10^4$.

В этом случае, на кривой титрования наблюдаются отчетливые отдельные скачки титрования. В противном случае 2 скачка сливаются в один большой скачок.

Пример: Серную кислоту нельзя оттитровать по двум ступеням, т.к. она является сильной, и на кривой титрования будет наблюдаться 1 скачок, соответствующий оттитрованию сразу двух протонов (т.е. двух кислот H_2SO_4 и HSO_4^-).

На кривой титрования щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ наблюдается 1 скачок, т.к. $K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a,2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$.

В случае титрования сернистой кислоты H_2SO_3 раствором щелочи отчетливо фиксируются 2 скачка титрования, т.к.

$K_{a,1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$; $K_{a,2} = 6,8 \cdot 10^{-8}$. Первый скачок фиксируют с помощью индикатора метилового оранжевого (м.о.) в кислой среде, второй скачок - при помощи фенолфталеина (ФФ) в щелочной среде.

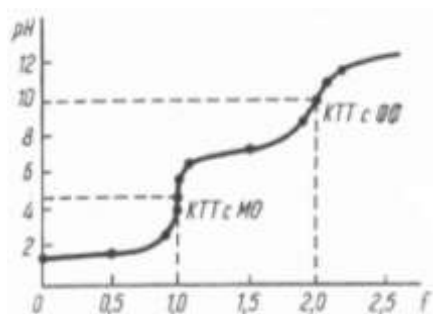
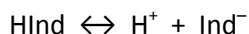


Рис. 7. Кривая титрования 0,1М раствора H_2SO_3 0,1М раствором NaOH с двумя индикаторами.

Для определения конечной точки титрования используют кисотно-основные индикаторы, которые являются органическими соединениями, проявляющие свойства слабых кислот или оснований. Если индикатор является слабой кислотой, то его диссоциацию можно представить уравнением:



При этом, молекулярная и ионная формы индикатора имеют различную окраску. На данное равновесие влияет изменение pH раствора. Поэтому, в ходе кислотно-основного титрования будет так же меняться и окраска индикатора. Существуют одноцветные (фенолфталеин) и двухцветные индикаторы (метилоранжевый). Как слабые электролиты, кислотно-основные индикаторы характеризуются своей константой диссоциации $K_{\text{дисс.}}$ и показателем индикатора $\text{p}K_{\text{Ind}} = -\lg K_{\text{Ind}}$. Числовые значения констант диссоциации индикаторов значительно различаются, поэтому окраска индикаторов меняется при различных значениях pH. Интервал pH, в котором изменяется окраска индикатора, называется интервалом перехода окраски индикатора. Чем меньше интервал перехода окраски, тем лучше и ценнее индикатор. Примеры:

Метилоранжевый ($\text{p}K_{\text{инд.}} = 3,4$) имеет интервал перехода окраски в области pH от 3,1 до 4,4.

Метилоранжевый ($\text{p}K_{\text{инд.}} = 5$) имеет интервал перехода окраски в области pH от 4,4 до 6,2.

Фенолфталеин ($\text{p}K_{\text{инд.}} = 9,5$) имеет интервал перехода окраски в области pH от 8,2 до 9,8.

Примеры практического применения метода нейтрализации:

- 1) Определение карбонатной жесткости воды
- 2) Определение кислотности и щелочности воды

3) Определение суммы оксида и гидроксида кальция (свободной извести) в силикатных вяжущих материалах.

4) Определение кремнефторида натрия в техническом продукте и др.

ТЕМА: Комплексометрическое титрование.

Окислительно-восстановительное титрование.

Комплексометрическое титрование.

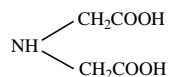
Комплексометрическим титрованием или комплексометрией называется титриметрический метод, основанный на реакциях образования растворимых комплексов. Комплексометрическое титрование используют уже более 150 лет, это один из старейших титриметрических методов. Комплексометрически можно определить как ионы металлов - комплексообразователей, так и ионы или молекулы, служащие лигандами. Но в основном, этот метод применяют при титровании ионов металлов лигандами в качестве титрантов. Из множества реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования фторидов Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} и цианидов некоторых тяжелых металлов (Ag^{+1} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+}). На образовании этих комплексов основаны методы фторидометрии и цианидометрии, имеющие ограниченное применение.

В настоящее время наибольшее распространение среди всех титриметрических методов имеет метод **комплексометрии**. Комплексометрическое титрование основано на использовании реакций образования комплексонатов (комплексных соединений ионов металлов с комплексонами). Комплексоны – это органические полидентатные лиганды.

Требования к реакциям, используемым в комплексометрии, соответствуют общим требованиям титриметрического анализа относительно полноты протекания и скорости реакции, а также стехиометрических соотношений между реагентами.

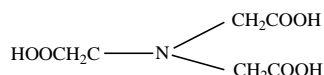
Однако, реакцию комплексообразования в титриметрических целях можно использовать лишь при условии минимального числа лигандов в комплексе, наилучший вариант – если образуется только 1 комплекс типа ML (молярное соотношение 1:1), в котором к каждому иону металла присоединен только один лиганд. Такое наблюдается в случае если лиганд полидентатный и содержит донорные группы, способные занимать несколько мест в координационной сфере атома металла. Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют комплексы, содержащие цикл – замкнутую группировку атомов. Полидентатный лиганд как клешня краба прочно захватывает ион металла при образовании комплексного соединения. Такие комплексы, содержащие полидентатные лиганды, и образующие с ионом металла циклические структуры называются **хелатными** (от английского слова *chelate* – клешня краба) или просто **хелаты**. Характерная особенность хелатов – наличие циклов, состоящих из атомов лиганда и включающих комплексообразователь. Чем больше хелатных циклов образуется во внутренней сфере комплекса, тем он прочнее (хелатный эффект). В подобных случаях благодаря хелатному эффекту образующиеся комплексы, обладают высокой устойчивостью, которая обеспечивает полное связывание иона металла при титровании.

Начало применению комплексонов в анализе положил швейцарский химик Шварценбах (1945). Комплексонами называют группу полиаминополикарбоновых кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты $N(CH_2COOH)_2$ связанные с различными алифатическими или ароматическими радикалами. Простейший представитель комплексонов – иминодиуксусная кислота:

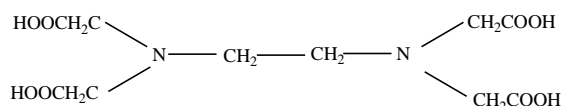


В настоящее время синтезировано и исследовано более 200 комплексонов. Наиболее распространенными являются следующие комплексоны:

1) Комплексон I или нитрилотриуксусная кислота имеет следующее строение:

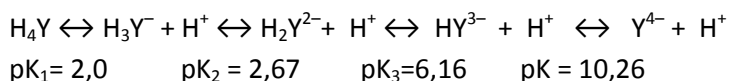


2) Комплексон II или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) является известным представителем комплексонов:



Как следует из формулы, ЭДТУ может отдавать четыре водорода H^+ карбоксильных групп, поэтому сокращенно ее обозначают H_4Y . Анион ее обычно обозначают символом Y .

В растворах ЭДТА устанавливается равновесие между различными протонированными формами и депротонированным анионом (рис.8):



В сильноокислых растворах образуется катионокислота H_6Y^{2+} , в которой оба атома азота протонированы. Полностью депротонированный анион Y^{4-} образуется только при $pH \geq 11$.

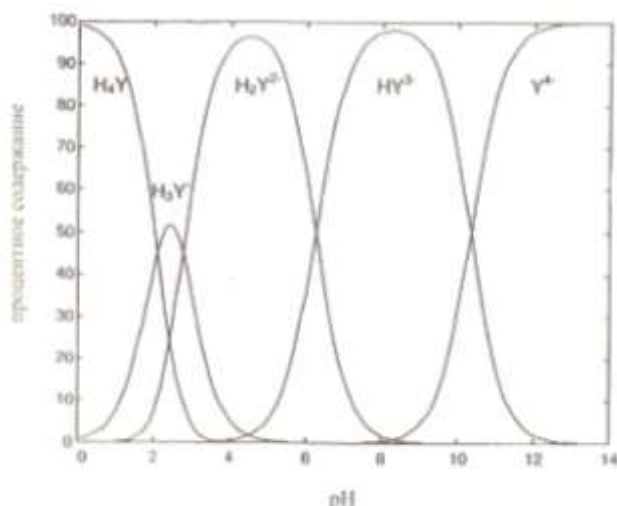
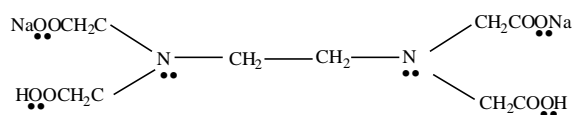


Рис.8. Диаграмма распределения форм ЭДТУ.

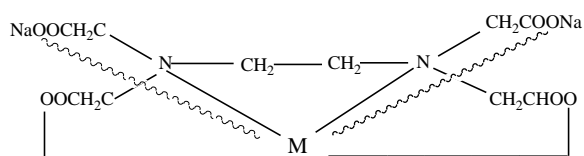
H_4Y – представляет собой белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде (при $22^{\circ}C$ – 2 г/л), поэтому из-за низкой растворимости сама кислота не подходит для приготовления титранта.

3) Комплексон III является ее динатриевой солью и носит название **этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА)**. Данный комплексон известен так же под торговым названием **Трилон Б**. ЭДТА кристаллизуется с 2 моль воды, условная формула - $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. Данная соль хорошо растворима в воде ($22^{\circ}C$ – 108 г/л) и отвечает всем требованиям, предъявляемым к первичным стандартам в титриметрии.

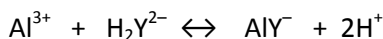
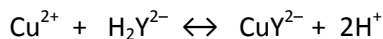
Анион ЭДТА гексадентатный лиганд, способен занимать до шести координационных мест во внутренней сфере комплексоната. Координационные связи образуются за счет неподеленных электронных пар двух атомов азота и четырех атомов кислорода. Валентные электроны, за счет которых, образуются связи с ионом металла, представлены на схеме:



ЭДТА предоставляет несколько мест для связи с ионами металла. Обычно дентатность ЭДТА равна 6, может быть 4 (при взаимодействии с Mg, Ba, Ca) и 5 (с Ni). При комплексообразовании образуются 5 циклов, чем и обусловлена очень высокая устойчивость комплексов! (хелатный эффект):



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекает по уравнениям:



Как видно, независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и один катион, а так же происходит выделение ионов водорода. Так как состав комплексов, отвечает соотношению $M:Y = 1:1$, поэтому молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам. С различными ионами металлов образуются комплексы одного состава, но разного заряда.

Во время комплексообразования выделяются ионы водорода, поэтому избирательность реакции можно повысить, регулируя pH раствора.

Хелаты, в которых замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных групп лиганда одного или нескольких ионов водорода ионом металла, называются **внутрикомплексными соединениями**. Таким образом, образующиеся хелаты являются внутрикомплексными соединениями.

При образовании комплексонатов металла возникают несколько хелатных циклов, именно поэтому, комплексонаты – очень устойчивые соединения. Исключения составляют катионы щелочных металлов, они образуют малостойкие комплексонаты, поэтому щелочные металлы не определяют методом комплексометрического титрования. Многозарядные катионы металлов образуют весьма прочные комплексы, поэтому большинство таких металлов определяются комплексометрически. Катионы металлов, образующие особо устойчивые комплексы, могут быть определены в кислой среде (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}). Менее устойчивые комплексонаты ($\text{lg}\beta \approx 8 - 12$) определяют в щелочной среде (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ag^{+}).

Высокая устойчивость образующихся комплексов и образование комплексов состава 1:1 является особенностью данного метода, которое обеспечивает высокую точность результатов анализа. Титрованием раствором этой соли сейчас осуществляют подавляющее большинство (более 95%) комплексометрических определений.

Способы комплексометрического титрования

В комплексометрии используют все три способа титрования.

1) Прямое титрование применяют при достаточно высокой скорости образования комплексоната металла, отсутствии побочных реакций, достаточно контрастном переходе окраски индикатора (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}). Этим способом определяют большинство ионов металлов ≈ 30 .

2) Обратное титрование используют в случае невыполнения одного из перечисленных условий. При этом к раствору титруемого иона добавляют избыток ЭДТА и оттитровывают не вступивший в реакцию титрант раствором другого металла с точно известным титром. Например, для определения Al^{3+} , медленно реагирующего с ЭДТА, избыток титранта оттитровывают растворами солей Zn^{2+} , Cu^{2+} . Этим же способом определяют ионы Cr^{3+} , Co^{3+} .

3) Косвенное титрование применяют для определения анионов, вступающих в реакцию с ионами металла, способными к образованию комплексонатов. Например, определение сульфат-иона SO_4^{2-} проводят, оттитровывая избыток ионов бария Ba^{2+} , добавленных для осаждения сульфата бария BaSO_4 , раствором ЭДТА. Этим способом можно определить фосфат-, сульфид-ионы и др.

При комплексометрическом титровании конечную точку титрования чаще всего устанавливают при помощи металлоиндикаторов. **Металлоиндикаторы** – это индикаторы, окраска которых зависит от концентрации катионов металлов. Они являются, как правило, слабыми кислотами, протонированные и депротонированные формы которых имеют различную окраску, при этом они образуют с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения.

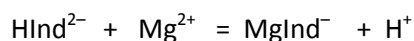
Наиболее распространенные индикаторы - мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты), эриохром черный Т, др.

Эриохром черный Т в зависимости от pH раствора существует в одной из трех окрашенных форм:

pH раствора	от 0 до 6,3	от 6,3 до 11,5	от 11,5 до 14
преобладающая форма индикатора	H_2Ind^-	HInd^{2-}	Ind^{3-}
окраска	красная	синяя	желто-оранжевая

С катионами металлов эриохром черный Т образует комплексные соединения красного цвета. При pH 8 – 10 преобладающая форма индикатора - HInd^{2-} (синяя). Поэтому, эриохром черный Т используют для титрования при pH больше 7, где преобладает синяя форма индикатора.

При добавлении индикатора к раствору соли магния последний окрашивается в красный цвет за счет образования комплекса с индикатором:



синий красный

Протоны, выделяющиеся в ходе реакции, поглощаются аммонийной буферной смесью. При титровании ЭДТА образующийся комплексонат магния бесцветный, поэтому раствор остается окрашенным в красный цвет до тех пор, пока весь магний не будет связан с ЭДТА. При приближении к точке эквивалентности произойдет полное вытеснение индикатора из магниевого комплекса, и раствор окрасится в синий цвет, соответствующий цвету высвобожденной формы:



красный бесцветный синий

С эриохромом черным Т окрашенные соединения образуют свыше 20 катионов, но методами титрования могут быть определены лишь некоторые Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . (≤ 10).

Значение комплексонов очень велико. Их появление открыло широкие перспективы и многообразные возможности применения в аналитической химии. С их помощью может быть определено более 60 элементов. Почти ни один раздел аналитической химии не обходится в настоящее время без применения комплексонов.

Метод комплексонометрии широко используют в анализе строительных материалов, например, с его помощью определяют: 1) сумму оксидов кальция и магния в цементе; 2) содержание оксида железа (III) в цементе. 3) оксида алюминия (в цементе, золе) 4) сумму оксида и гидроксида магния в цементном камне и бетонах. 5) Методом обратного титрования определяют сульфат-ионы в жидких фазах цементных суспензий и паст.

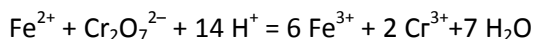
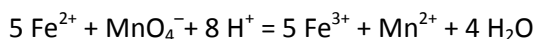
Окислительно-восстановительное титрование.

В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции. Часто эти методы объединяют под названием оксидиметрия или редоксметрии. Рабочими растворами в этих методах являются растворы окислителей и восстановителей. Как правило, название данного метода определяется названием главного рабочего раствора. Например, перманганатометрия основана на окислении соединений перманганатом калия, иодометрия – на окислении иодом, дихроматометрия – на окислении дихроматом калия.

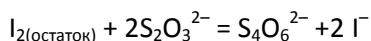
Измеряемым параметром здесь является окислительно-восстановительный потенциал раствора. Величина скачка титрования будет зависеть от всех факторов, влияющих на потенциал: pH раствора, температура, концентрация окислителя и восстановителя и др.

Как в любом методе титриметрического анализа, в редоксиметрии можно использовать прямое титрование, обратное титрование, а также титрование заместителя.

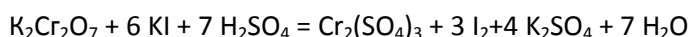
1) Прямое титрование применяют для перманганатометрического и дихроматометрического определения Fe^{2+} :



2) Обратное титрование, то есть титрование по остатку, используют, например, для определения сульфидов:

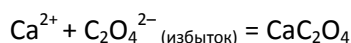


3) Титрование заместителя используется, например, при иодометрическом определении окислителей:

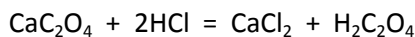


4) Косвенный метод позволяет определять с помощью растворов окислителей и восстановителей вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но осаждающиеся в виде нерастворимых соединений при действии окислителей или восстановителей. Определение такого рода веществ основано на предварительном их осаждении и последующем титровании либо ионов, связанных в осадок, либо избытка окислителя или восстановителя, не вступившего в реакцию. Например, перманганатометрическое определение иона кальция косвенным методом основано на следующих реакциях:

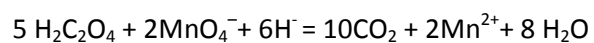
1) Осаждение Ca^{2+} избытком раствора оксалата



2) Растворение осадка оксалата кальция в серной или соляной кислоте



3) Титрование образующейся щавелевой кислоты раствором перманганата калия



Реакции окисления-восстановления часто протекают с небольшой скоростью. Это затрудняет их использование в объемном анализе, так как титровать приходится очень медленно. Поэтому при использовании реакций окисления-восстановления в объемном анализе принимают меры для повышения скорости реакции; увеличивают концентрации реагирующих веществ, повышают температуру.

Посуда для титрования



Бюретка



Колба Кьельдаля
коническая



Чашка выпарительная

воронка



Мерный стакан

Порядок титрования

1. Тщательно вымытую бюретку, закрепленную в штативе, промывают 2 раза небольшими порциями рабочего раствора.
2. Через воронку бюретку наполняют раствором титранта выше нулевой отметки и воронку убирают.
3. Проследить, чтобы кончик бюретки был наполнен титрантом и в нем не было пузырьков воздуха
4. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нуле, сливая раствор в подставленный стаканчик.
5. Добавляют в колбу для титрования необходимые реагенты, указанные в методике (индикатор, буферный раствор и др.)
6. Проводят первое, ориентировочное титрование с погрешностью 1 мл. Для этого из бюретки приливают к титруемому раствору по 1 мл титранта. Содержимое колбы при этом перемешивают и наблюдают окраску индикатора.
7. Для этого в колбу для титрования к титруемому раствору сразу приливают из бюретки объем титранта на 1 мл меньше определенного при ориентировочном титровании. Далее добавляют по каплям титрант до изменения окраски индикатора. Перед каждым титрованием надо установить уровень жидкости в бюретке на нуле.