Титриметрический анализ, основные понятия и инструменты титриметрии, титранты с приготовленным и установленным титром, способы титрования, классификация титриметрических методов по химическим реакциям и веществам-реагентам.

Количественный химический анализ подразделяют на титриметрический и гравиметрический. Вследствие длительности применения (более 150 лет) и разработанности методик их называют классическими методами анализа.

Под общим названием "титриметрический анализ" объединяют количественные определения, осуществляемые титрованием.

Титрование заключается в постепенном добавлении к строго определенной порции раствора анализируемого вещества или его навеске порций раствора реагента с точно известной концентрацией до полного прохождения химической реакции между реагентом и определяемым веществом. Эту реакцию называют реакцией титрования, а момент ее окончания регистрируют по изменению окраски специальных химических цветопеременных веществ - индикаторов или по изменению окраски титруемого раствора. Момент окончания титрования называют конечной точкой титрования (КТТ) или моментом (точкой) эквивалентности (МЭ, ТЭ), если он точно отвечает моменту химической эквивалентности определяемого вещества и вещества реагента. Раствор реагента с точно известной концентрацией, выраженной, как правило, в виде титра, называют титрованным, титрантом, стандартным или рабочим.

Содержание определяемого вещества в титриметрии рассчитывают по закону эквивалентов (уравнение связи), используя в качестве интенсивности аналитического сигнала измерений объем титранта, пошедший на титрование, поэтому старое название метода - объемный анализ.

По способу приготовления различают стандартные растворы с приготовленным и установленным титром. Растворы с приготовленным титром получают:

1) Методом точной навески путем растворения точно взвешенной (до 10-4 - 10-5 г) навески стандартного (исходного) вещества в точно отмеренном с помощью мерной колбы (до 10-2 мл) объеме растворителя;

2) Из стандарт-титров (фиксаналов - старое название) растворением в мерной колбе определенной вместимости навески исходного вещества или определенного объема его концентрированного раствора, запаянных в стеклянную ампулу в заводских условиях.

К стандартным (исходным) веществам предъявляют строгие требования. Ими могут быть только химически чистые (примеси меньше 0,01%), химически устойчивые, хорошо растворимые вещества, состав которых строго соответствует химической формуле, с возможно большей молярной массой при возможно меньшем вкладе в нее молярной массы вещества реактива, чтобы уменьшить погрешность при взвешивании. Эти вещества должны удовлетворять требованиям к химическим реакциям в количественном химическом анализе.

Растворы с установленным титром готовят методом разбавления концентрированных растворов в три стадии, так как их нельзя приготовить по п/п.1 и 2. Этим способом готовят, например, стандартные растворы сильных кислот и щелочей, вещества которых вследствие своей агрессивности не отвечают требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Первая стадия заключается в разбавлении концентрированного раствора до концентрации близкой к необходимой в мерной посуде с приблизительной точностью измерения объема (1-10 см3). Вторая стадия заключается в приготовлении специального установочного раствора с приготовленным титром. На третьей стадии титрованием устанавливают точную концентрацию рабочего раствора по концентрации установочного.

Растворы с приготовленным титром называют первичным стандартом, а с установленным - вторичным. Например, первичным стандартом в алкалиметрии являются титрованные растворы оксалата натрия Na2C2O4, дигидрата щавелевой кислоты H2C2O42H2O, гидрофталата калия, а в ацидиметрии карбоната натрия Na2CO3 и декагидрата тетрабората натрия Na2B4O72H2O (буры). Вторичный стандарт - это растворы NaOH и КОН с установленным титром, применяемые в алкалиметрии и рабочий раствор HCl - в ацидиметрии.

Инструментами для точного измерения объемов (до10-2 см3) растворов в титриметрии служат аналитические пипетки, бюретки и мерные колбы различной вместимости, а массы - аналитические весы (до 10-4-10-5 г). Для приблизительного измерения объемов - мерные цилиндры, мензурки, стаканы и колбы с делениями (до 10-1-50 см3), а массы - технические весы (до 10-2 г).

Конкретное титрование в титриметрии принято изображать схемой в виде вертикальной стрелки (бюретки), справа вверху от которой указывают химическую формулу и концентрацию титранта, в середине - индикатор, а внизу - определяемое вещество, например,

NaOH, c(NaOH) =0,05 моль/дм3

фенолфталеин

Н2С2О42H2O

В титриметрии результаты измерения объема титранта получают как среднеарифметическое 35 сходимых (расхождение не более 0,10,2 см3) результатов повторных (параллельных) титрований.

Повторное титрование проводят двумя способами: пипетирования и отдельных навесок.

При пипетировании для каждого повторного титрования аналитической пипеткой определенной вместимости Vпип отбирают пробу (аликвотную часть) анализируемого раствора. Расчет массы определяемого вещества во всем объеме раствора, взятого на анализ Vмк, проводят по формуле с поправочным коэффициентом Vмк/Vпип, называемым фактором разбавления (или просто разбавлением):

,



где m(А) и М(1/z А) - масса и молярная масса эквивалента определяемого вещества А; с(1/z В) и V(B) - молярная концентрация эквивалента вещества титранта В и объем титранта, пошедший на титрование; Vмк и Vпип - объем раствора вещества А в мерной колбе и пипетке, взятые на анализ.

Широко распространен также способ расчета массы определяемого вещества А через условный титр рабочего раствора Т(В/А), особенно при массовых анализах одного и того же вещества в серии однотипных объектов (например, массы H2SO4 в образцах аккумуляторного электролита). Тогда результат анализа находят как, г.

При использовании метода отдельных навесок в колбу для титрования помещают навеску анализируемого вещества mнав, рассчитанную на одно титрование, растворяют ее достаточным объемом растворителя и оттитровывают. Затем, как правило, рассчитывают массовую долю (А) определяемого вещества А в навеске: , %.

В титриметрии используют способы прямого, обратного (по остатку) и заместительного (косвенного) титрований.

При прямом титровании раствор определяемого вещества А непосредственно титруют стандартным раствором вещества В. Содержание А (m(A), (А) или с(1/z A)) находят по закону эквивалентов: вещества реагируют равными количествами вещества их эквивалентов, т.е. n(1/z A) = n(1/z B). Подстановкой в это соотношение различных выражений для количества вещества эквивалента (n(1/z X) = m(X) /M(1/z X) или n(1/z X) = c(1/z X) V(X)) получают формулы для m(A) и (А), приведенные выше, а с(1/z A) рассчитывают по формуле.

К случаю прямого титрования относят титрование раствора кислоты щелочью (или наоборот), окислителя восстановителем (или наоборот) и др.

Обратное титрование (по остатку) применяют, когда вещество А - неустойчиво, или А и В не взаимодействуют, или нельзя подобрать индикатор для регистрации КТТ (МЭ, ТЭ), тогда к аликвотной части раствора А добавляют строго отмеренный, заведомо избыточный по отношению к А, объем дополнительного титрованного раствора вещества С, реагирующего с А в эквивалентных количествах.

Таблица 1.

Классификация титриметрических методов по применяемым реактивам

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | | | Вещества титрантов | Вещества, определяемые прямым титрованием |
| Группы методов | Подгруппы методов | Отдельных методов |  |  |
| Кислотно - основное титрование (протолитометрия) | Алкали-метрия |  | NaOH, KOH | Кислоты, гидролизующиеся соли |
|  | Ациди-метрия |  | HCl, H2SO4 | Основания, гидролизующиеся соли |
| Окислительно-восста-новительное титрование (редоксиметрия, оксредметрия) | Оксиди-метрия | Пеманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Цериметрия Ванадатометрия | KМnO4 I2 K2Cr2O7 KbrO3 KIO3 Ce(SO4) 2 NH4VO3 | Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители |
| Комплексонометрия | Редуциометрия | Титанометрия Хроматометрия | TiCl3 CrCl2 | Окислители Окислители |
| Комплексонометрия | Редуцио метрия | Меркуриметрия Цианидометрия | Hg(NO3) 2 KCN | Галогениды ионы Ni2+, Co2+, Al3+, Zr4+, Th4+ |
|  | Хелатометрия | Комплексонометрия | ЭДТА комплексон III трилон Б | Ионы металлов |
| Осадительное титрование (седиметрия) |  | Аргентометрия Меркурометрия | AgNO3 Hg2(NO3) 2 | Галогены, псевдогалогены, хлориды |

На второй стадии остаток С оттитровывают основным титрантом В, как бы снова (обратно) возвращаясь к желаемому титранту (варианту титрования), что и отражено в названии метода. Например, достоинством перманганатометрии является возможность титрования без индикатора растворов веществ восстановителей стандартным раствором КМnО4, являющимся сильным окислителем в кислой среде (Е = 1,51В). В МЭ титруемый бесцветный раствор меняет свою окраску на розовую. Однако КМnО4 не реагирует с окислителями, поэтому в этом случае применяют обратное титрование. Например, перманганатометрическое определение содержания K2Cr2O7 можно показать схемой

KMnO4 1) FeSO4 2) KMnO4

(окислитель) (восстановитель) (окислитель)

избыток

без инд-ра => нельзя => без инд-ра + без инд-ра

от зел. до серого

K2Cr2O7 от оранж. до зелёного FeSO4

(окислитель) K2Cr2O7 (восстановитель)

(окислитель) остаток

Расчетную формулу для m(К2Cr2О7) получают из соотношений количеств веществ для стадий 1 и 2:

n1 (FeSO4) =n(1/6 K2Cr2O7)



n2 (FeSO4) ост n(1/5 KMnO4)

откуда



или в общем виде

, г



Заместительное (косвенное) титрование применяют, когда А и В не взаимодействуют или взаимодействуют не стехиометрически, или нельзя подобрать индикатор. Тогда все количество вещества А переводят (замещают) химической реакцией с заведомым избытком реагента Д в эквивалентное А количество вещества С, стехиометрически взаимодействующие с титрантом В, которым и оттитровывают С. Содержание А в растворе находят из соотношения

Þ



, которое приводит к формулам прямого титрования.



Заместительное титрование применяют, например, при иодометрическом определении окислителей. Иодометрия один из самых чувствительных титриметрических методов. Исключительная чувствительность объясняется применяемым индикатором - крахмалом, который синеет в присутствии ничтожных количеств молекулярного иода (I2) в ТЭ иодометрического титрования. Отчетливое окрашивание титруемого раствора в интенсивный синий цвет позволяет очень точно определять ТЭ даже при следовых количествах определяемых веществ. Однако прямое титрование окислителей (K2Cr2O7, KMnO4, CuSO4 и др.) стандартным раствором KI (восстановителя) осуществить невозможно, так как нельзя применить крахмал как индикатор, поскольку первая же капля KI приведет к образованию I2, раствор посинеет и дальнейшее добавление KI способствует только монотонному усилению этой окраски без резкого ее изменения в ТЭ. Поэтому, чтобы для определения окислителя применить иодометрическое титрование, его проводят в две стадии. На первой стадии к аликвоте раствора окислителя добавляют заведомый избыток нетитрованного раствора KI для замещения всего количества вещества окислителя эквивалентным количеством I2. Затем, на второй стадии, оттитровывают образовавшийся I2 в присутствии крахмала стандартным раствором тиосульфата натрия Na2S2O3. Например, такое определение содержания CuSO4 в растворе можно изобразить схемой

KI

(восстановитель) нельзя, так как нет

CuSO4 индикатора

(окислитель)

2CuSO4 + 4KI = 2CuI + I2 + 2K2SO4

n(Cu2+) = n(1/2 I2)

Na2S2O3

2) крахмал

от син. до бесцв.

n(1/2 I2) =n(Na2S2O3).

Для двух стадий титрования можно записать: n(CuSO4) = n(1/2 I2) = n(Na2S2O3)  n(CuSO4) = n(Na2S2O3), откуда



Титриметрические методы классифицируют по реакциям титрования. Эти реакции могут быть реакциями обмена протонами или электронами, образования комплексных или малорастворимых соединений. Соответствующие группы титриметрических методов называют кислотно-основным титрованием (протолитометрия), окислительно-восстанови-тельным титрованием (редоксиметрия), комплексометрическим титрованием (комплексометрия) и осадительным титрованием (седиметрия). Отдельные титриметрические методы называют по реагентам, применяемым в этих методах (см. табл. 1.).