



Титриметрический анализ.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кислотно-основное титрование

метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой и основанием.

Основная реакция метода – реакция нейтрализации :



или



Методы кислотно-основного титрования

Ацидиметрическое титрование (ацидиметрия) - метод определения сильных и слабых оснований, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования стандартным раствором кислоты.



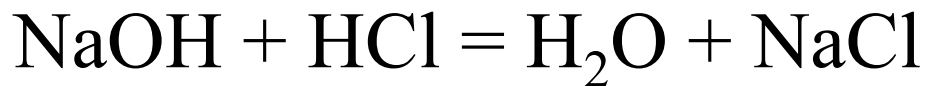
Методы кислотно-основного титрования

Алкалиметрическое титрование (алкалиметрия) — метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования стандартным раствором сильного основания.

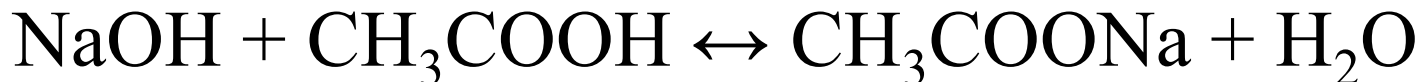
NaOH или KOH

Типы кислотно-основного взаимодействия

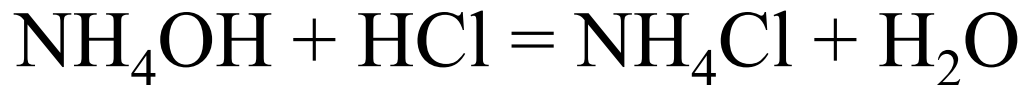
- между *сильной кислотой и сильным основанием*



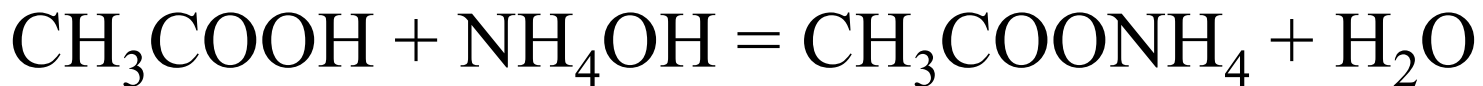
- между *слабой кислотой и сильным основанием*



- между *сильной кислотой и слабым основанием*



- между *слабой кислотой и слабым основанием*



Требования к реакциям кислотно-основного титрования

- Вещества, которые вступают в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (**количественно**)
- Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором титранта должна протекать **быстро и практически до конца**
- Посторонние вещества, которые присутствуют в исследуемой пробе и переходят вместе с определяемым веществом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества (**специфичность**)
- **Т.Э. должна фиксироваться** различными способами четко и точно
- Реакции должны протекать по мере возможности **при комнатной t°**
- Титрование **не должно сопровождаться побочными реакциями**, которые искажают результаты анализа

Все титранты – **вторичные стандартные растворы**, поэтому требуют стандартизации (определения точной концентрации).

Стандартизация растворов титрантов

1. кислот HCl , H_2SO_4

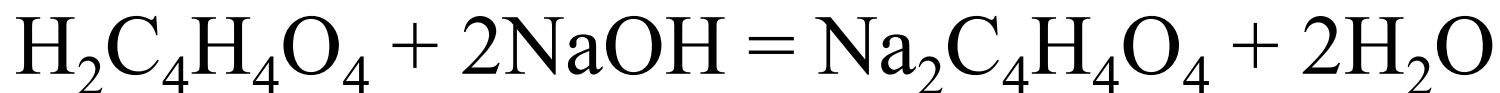
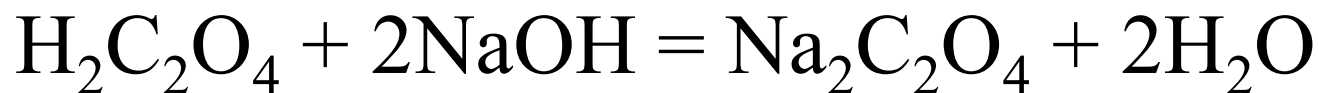
Стандартные вещества – **натрий тетраборат** $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **натрий карбонат** Na_2CO_3



Стандартизация растворов титрантов

2. оснований (щелочей) NaOH, KOH

Стандартные вещества — щавелевая
кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарная
кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$



Требования к стандартным растворам

- должны точно соответствовать своей химической формуле
- должны легко растворяться в воде
- должны быстро реагировать с исследованным раствором
- должны иметь сравнительно большую молярную массу. Чем больше молярная масса стандартного вещества тем меньше будет погрешность при смешивании.

Методы установления конечной точки титрования

Индикаторные методы

Кислотно-основные индикаторы - вещества, окраска которых изменяется в зависимости от изменения величины pH раствора.

Существуют одноцветные (*фенолфталеин*) и двухцветные (*метиловый оранжевый, лакмус*) кислотно-основные индикаторы.

Область значений pH, в которой индикатор изменяет окраску называется ***интервалом перехода*** индикатора (pT) .

Интервал перехода индикатора pT наиболее часто используемых индикаторов

- | | |
|-----------------------|-----|
| • метиловый оранжевый | 4,0 |
| • метиловый красный | 5,5 |
| • лакмус | 7,0 |
| • фенолфталеин | 9,0 |

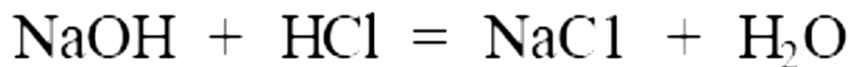
Индикатор	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Тимоловый синий	Red	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Метилоранж	Red	Red	Red	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange
Бромкрезоловый зелёный	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Метиловый красный	Red	Red	Red	Red	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Лакмус	Red	Red	Red	Red	Red	Pink	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple
Бромтимоловый синий	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Фенолфталеин	White	White	White	White	White	White	White	White	Pink	Pink	Pink	Pink	Pink	Pink	Pink
Тимолфталеин	White	White	White	White	White	White	White	White	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Ализариновый жёлтый R	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange

Методы установления конечной точки титрования

Инструментальные методы

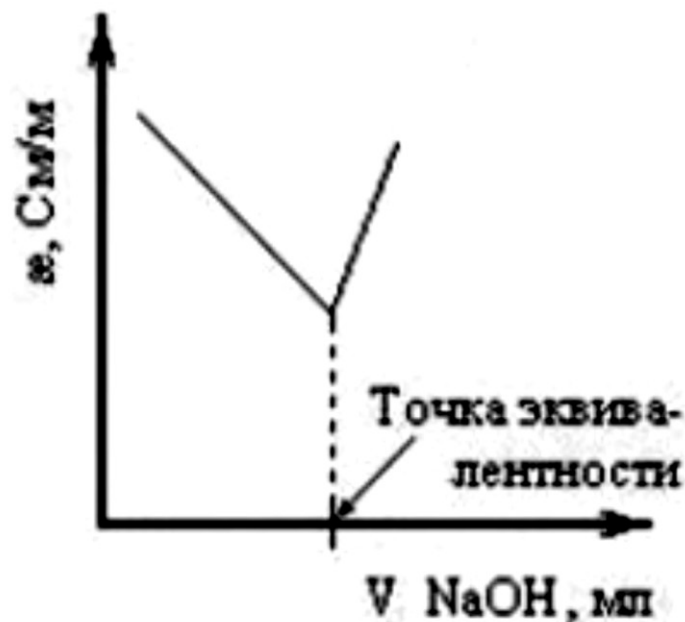
Кондуктометрическое титрование - это метод титрования, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости (точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению электрической проводимости исследуемого раствора).

Для реакции:



HCl – определяемое вещество

NaOH - титрант



Требования к кислотно-основным индикаторам

- окраска индикатора при близких значениях pH должна хорошо отличаться
- изменение окраски индикатора должно происходить резко в небольшом интервале pH
- окраска индикатора должна быть как можно интенсивнее
- количество щелочи или кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть очень небольшим
- изменение окраски индикатора должно быть обратимым

Теории кислотно-основных индикаторов

Ионная теория

Предложена в 1894 г. В. Оствальдом.

Индикаторы метода кислотно-основного титрования — это **слабые кислоты** или **основания**, у которых неионизированные молекулы и ионы имеют разную окраску.



лакмус

красная

синяя

фенолф-
талеин

бесцветная

**малиново-
розовая**



Недостатки ионной теории

- Констатация разной окраски кислой и основной форм, но нет объяснения наличия и изменения окраски.
- Не связаны строение и окраска.
- Изменение окраски – ионный процесс, но почему он часто является длительным во времени

Преимущества ионной теории

возможность количественной интерпретации результатов изменения окраски.

Теории кислотно-основных индикаторов

Хромофорная теория

Сформулирована в 1876 г. немецким ученым О. Виттом.

Окраска органических соединений связана с присутствием в молекулах индикаторов **хромофорных групп или хромоген** (нитро- ($-\text{NO}_2$), нитрозо- ($-\text{N}=\text{O}$), карбонильной ($-\text{C}(\text{O})-$), азо- ($-\text{N}=\text{N}-$), виниленовой ($-\text{CH}=\text{CH}-$)).

Ауксохромные группы — сами не имеют окраски, но с хромофорами усиливают действие последних, вызывая более глубокую интенсивность окраски :

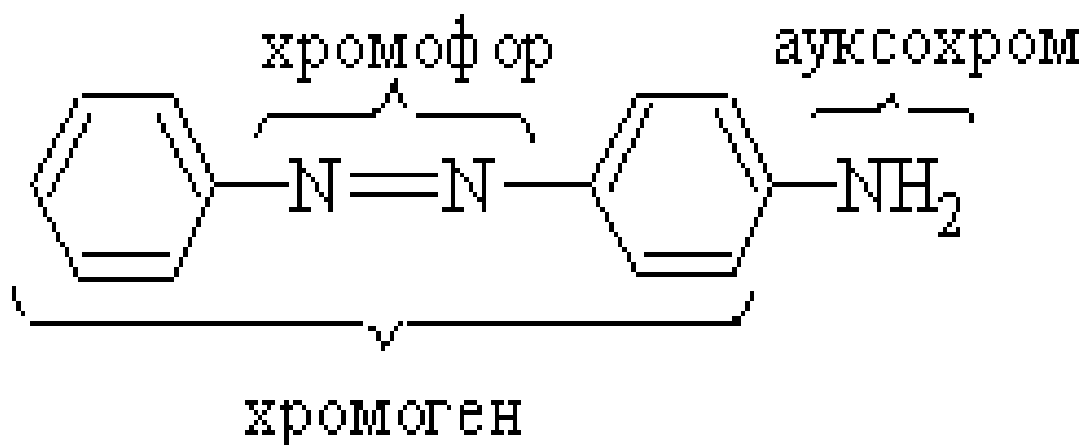
гидроксигруппы ($-\text{OH}$),

аминогруппы ($-\text{NH}_2$),

меркаптогруппы ($-\text{SH}$) .



Изменение окраски — следствие
изомерного превращения, которое
изменяет строение индикатора:



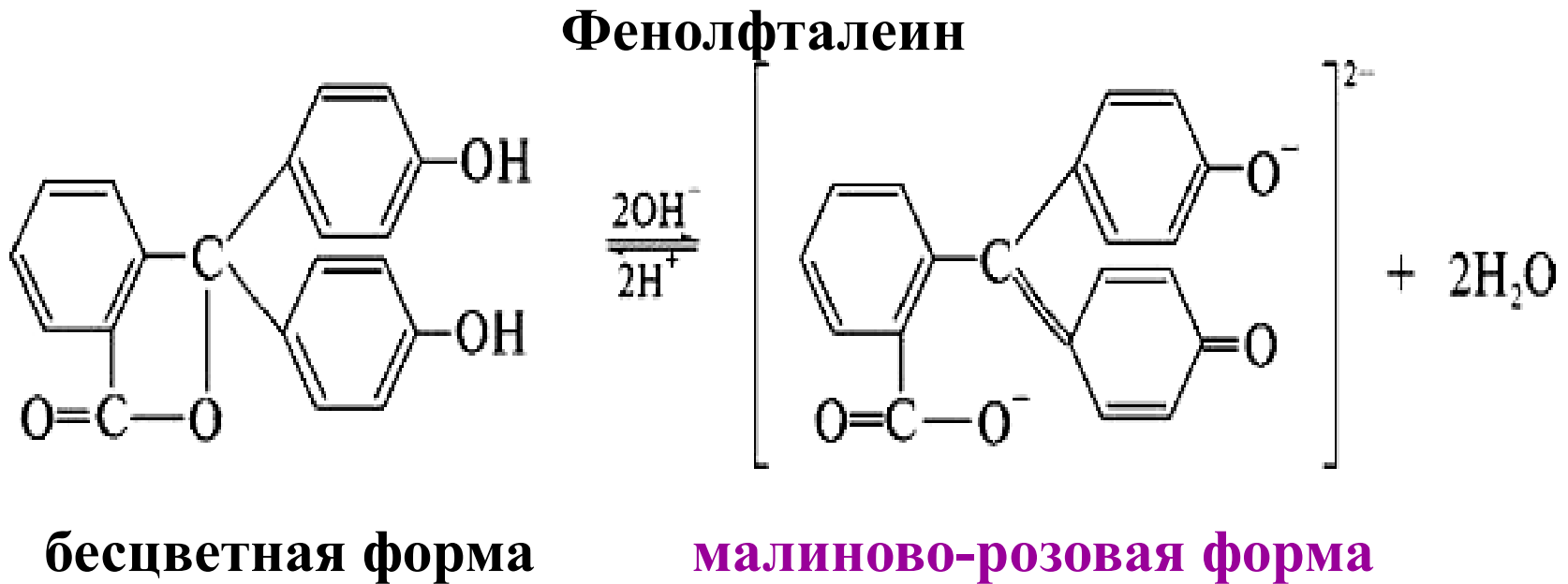
Недостатки хромофорной теории

- Не дает объяснения почему таутомерные превращения и изменение окраски раствора индикаторов происходит при изменении рН раствора.
- Часто изменение окраски мгновенное, тогда как внутримолекулярные превращения вообще-то длительные процессы.
- Не дает количественной оценки связи изменения окраски с изменением рН.

Теории кислотно-основных индикаторов

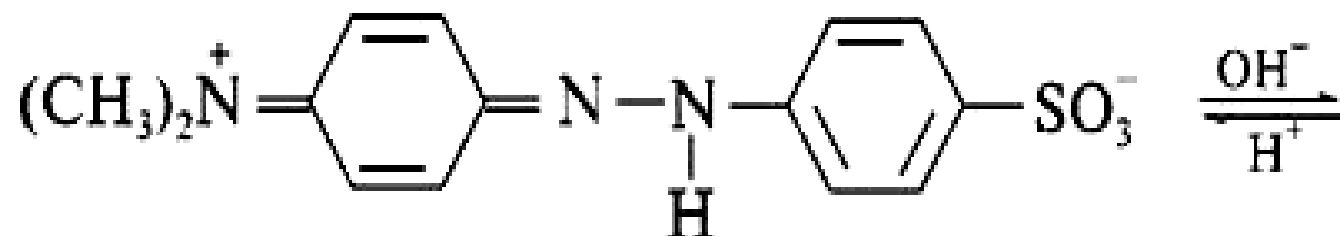
Ионно-хромофорная теория

Кислотно-основные индикаторы – это слабые кислоты и основания, причем нейтральная молекула индикатора и ее ионизированная форма содержат разные хромофорные группы:

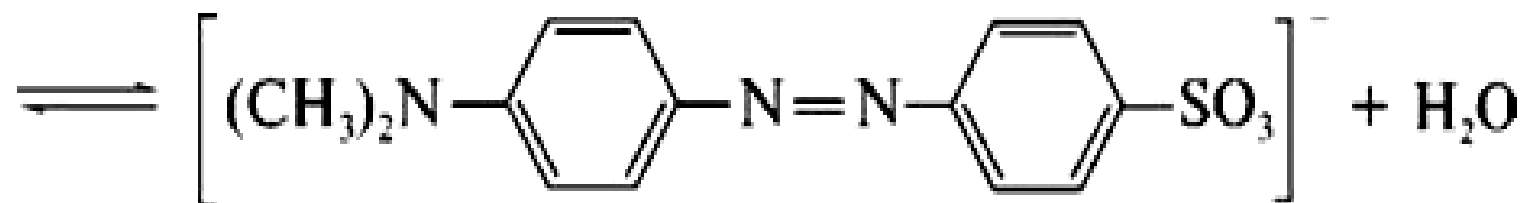


Ионно-хромофорная теория

Метиловый оранжевый



красный



оранжевый

Правила выбора индикатора

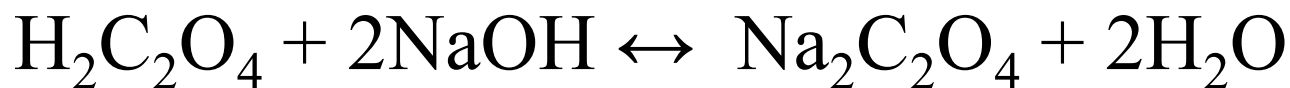
- Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности
- Индикатора следует добавлять минимальное количество
- Индикаторная ошибка должна быть незначительной
- Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор

Выбор индикатора проводят двумя методам

1. по продуктам реакции

Это более быстрый, но менее точный способ выбора индикатора.

Например:



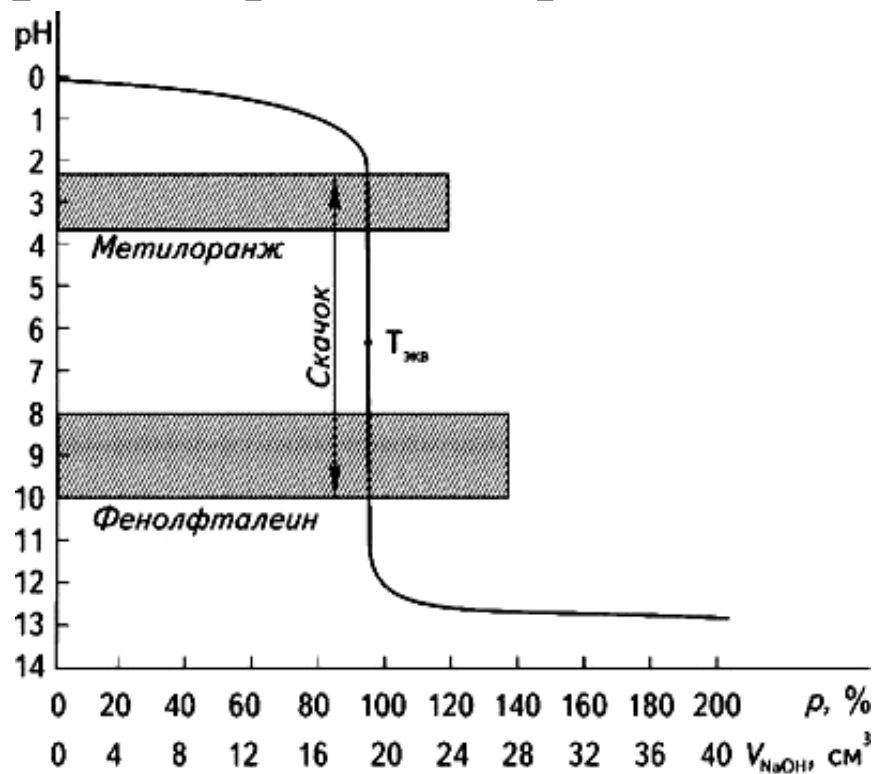
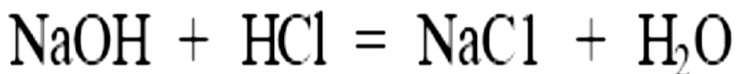
Продуктами данной реакции являются вода ($\text{pH} = 7$) и гидролизующаяся соль сильного основания и слабой кислоты, гидролиз которой идет по аниону. Точка эквивалентности при $\text{pH} > 7$. Значит, в данном случае подойдет индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в щелочной среде (фенолфталеин).

Выбор индикатора проводят двумя методам

2. по кривых титрования

Кривая кислотно-основного титрования — это графическое изображение изменения рН раствора в ходе титрования.

Интервал перехода окраски индикатора должен лежать *в пределах скачка рН* на кривой титрования.



В результате несовпадения конечной точки титрования и точки эквивалентности возникают **индикаторные ошибки.**

“+” — если кислота перетитрованная

“-” — если кислота недотитрованная

Неводное кислотно-основное титрование

Титрование в водных растворах ограничено факторами:

- **НЕВОЗМОЖНО** титровать смеси сильных кислот или оснований, если константы кислотности (основности) отличаются менее, чем на четыре порядка
- **НЕВОЗМОЖНО** титровать смеси сильных и слабых кислот (оснований)
- **НЕВОЗМОЖНО** титровать очень слабые кислоты (основания)
- **НЕВОЗМОЖНО** титровать отдельно смеси кислот (оснований) с близкими константами кислотности (основности)
- **НЕВОЗМОЖНО** отдельно титровать смеси сильных кислот (оснований)
- **НЕВОЗМОЖНО** определять вещества, которые нерастворимы в воде.

Особенности титрования в неводных растворах

- быстрый метод количественного анализа многих соединений
- позволяет определять вещества, которые в водных растворах не имеют скачков титрования
- позволяет определять вещества, которые в воде нерастворимые, водой разлагаются, в воде образуют устойчивые несолеподобные вещества или стойкие эмульсии
- позволяет титрование окрашенных растворов
- возможна фиксация Т.Э. индикаторным и физико-химическим методами
- нет необходимости разделять и отделять от сопутствующих примесей или наполнителей
- из-за меньшего поверхностного натяжения органических растворителей по сравнению с водой, капля меньше, а точность анализа выше

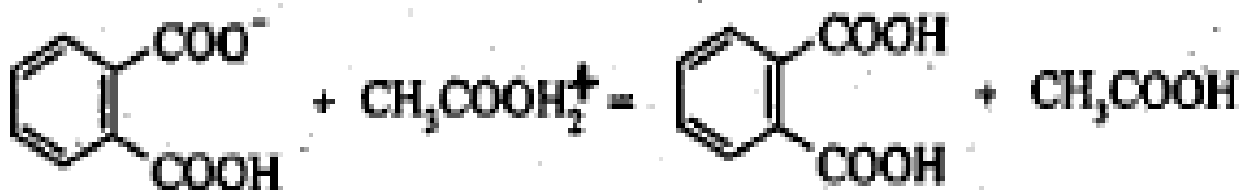
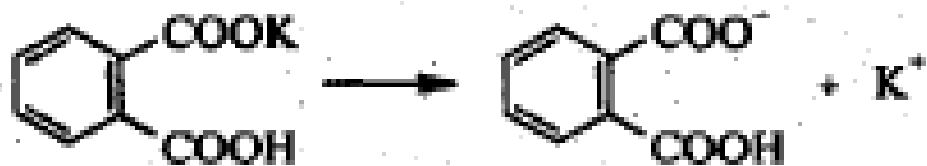
Выбор растворителей

- константа автопротолиза растворителя должна быть как можно меньше
- для титрования **слабых оснований** лучшим является растворитель с выраженными **протогенными свойствами**, то есть **кислотной** природы растворитель
- для титрования **слабых кислот** лучшим является растворитель с выраженными **протофильными свойствами**, то есть **основной** растворитель
- диэлектрическая проницаемость растворителя должна быть как можно выше

Слабые основания, как правило титруются в среде **ледяной ацетатной кислоты** (усиление силы основания).

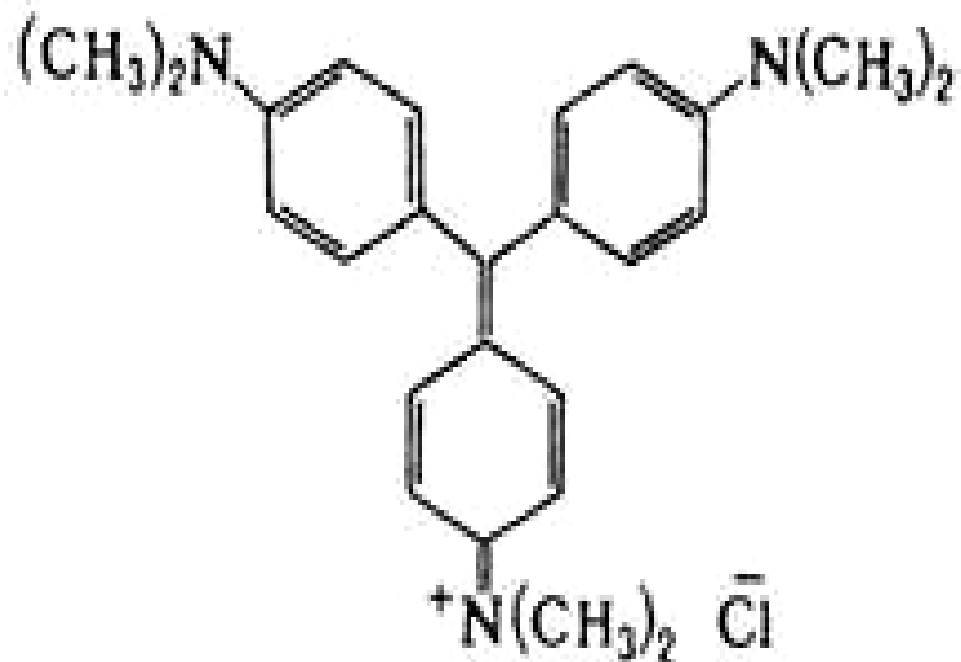
Титрант – перхлоратная кислота HClO_4

Стандартизация кислоты перхлоратной HClO_4 по калий гидрофталату, а метанольного ее раствора по натрий салицилату:





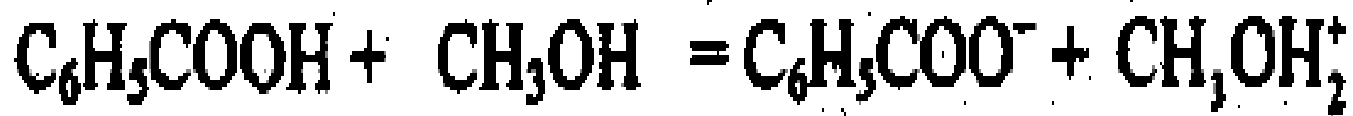
Индикатор — кристаллический фиолетовый
(**фиолетовая** — **сине-зеленая**).



Слабые кислоты, как правило титруются в среде диметилформамида, этилендиамина, н-бутиламина, пиридина.

Титрант – натрий гидроксид **NaOH** в среде бензола с метанолом, метилат натрия **CH₃ONa** в метаноле или в смеси метанола с бензолом.

Стандартизация натрий гидроксида,
натрий метилата по кислоте бензойной.



Неводное титрование слабых кислот натрий гидроксидом или натрий метилатом.

Индикаторы – **ТИМОЛОВЫЙ СИНИЙ** (два
перехода: **красный** – **желтый** и **желтый** –
синий) или физико-химические методы
(**потенциометрия**).

