

# Tiitrimine

- Meetod ainete/ioonide/elementide sisalduse määramiseks, mis põhineb analüüdi (tiitritav aine) reaktsioonil ainega, mille kontsentratsioon on täpselt teada (titrant).

## Võimalused:

### A) otsetiitrimine

- teatud kogusele tiitritavale lahusele (A) lisatakse titrandi (T) lahust kuni reaktsiooni lõpp-punkti fikseerimiseni
- skeem:  $A + T = P$

### B) tagasitiitrimine

- teatud kogusele tiitritavale lahusele (A) lisatakse liias titrandi (T) lahust; titrandi liig tiitritakse tagasi teise teadaoleva kontsentratsiooniga ainega (B), mis reageerib hästi titrandiga, kuid ei lagunda analüüdi ja titrandi reaktsioonil moodustunud produkti (P)
- skeem:  $A + T_{\text{liias}} = P + T_{\text{liig}}$   
 $T_{\text{liig}} + B = Q$

### C) asendustiitrimine (eelkõige kompleksomeetrias)

- titrandi (T) ja nõrgema kompleksimoodustaja (B) vahelise reaktsiooni produktiga (Q) pannakse reageerima tiitritav lahus (A, peab olema tugevam kompleksimoodustaja); määratakse eralduva nõrgema kompleksimoodustaja (B) hulk
- skeem:  $A + Q = P + B$   
 $B + T = Q$

## Liigid:

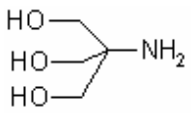
### a) Happe-aluse tiitrimine

Põhineb  $H^+$  ülekande reaktsioonil.

#### Levinumad happelised titrandid:

- I) HCl tavaliselt 0.1 M lahus vees (püsiv,  $H_2O$  ja HCl auravad välja ligikaudu sellises proportsioonis, et kontsentratsioon jääb samaks); HCl ei ole põhiaine (n.t. gaasiline); müügil 35...36% HCl
- II)  $HClO_4$  enamasti 67% konts. $HClO_4$ ; on olemas ka 100%  $HClO_4$ , aga ei kasutata plahvatusohtlikkuse tõttu; ebapüsivam kui HCl, kuigi toatemperatuuril kontsentratsioon eriti ei muutu; vees tiitrimisel ei anna eeliseid HCl suhtes, kasutatakse mitte-vesikeskkonnas tiitrimisel ( $HClO_4$  lahus äädikhappes)

#### Põhiained happeliste titrantide jaoks:

- I)  $Na_2CO_3$  hügrokoopne, madala molekulmass; odav
- II)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  kristallvesi muudab kvantitatiivset koostist veidi ebapüsivaks; odav
- III)  Tris e tris-oksümetüülaminometaan; primaarne amiin, mõõdukalt tugev, ei ole hügrokoopne, suur molekulmass

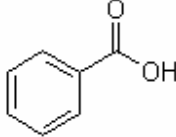
- IV) HgO kasutatakse kaudselt:  $HgO_{\text{täpne kogus}} + 4 KI + H_2O = K_2HgI_4 + 2 KOH$ , seejärel tiitritakse KOH; pole absoluutselt hügrokoopne, suur molekulmass; kallid, keskkonnaohtlik

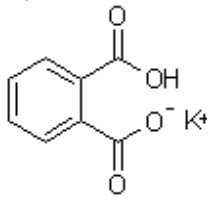
#### Levinumad aluselised titrandid:

- I) KOH, NaOH hügrokoopseid, seovad õhust  $CO_2$ , ei lahustu mitte-vesikeskkonnas; odavad; kui on oluline määrata konkreetseid pH väärtusi 10...12 juures, on KOH eelistatum (NaOH põhjustab klaaselektroodil nn naatriumi-vea)

II)  $\text{NR}_4^+\text{OH}^-$  (R = Met, Et, Pro, But); kallid, neelavad õhust  $\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{CO}_2$ , ei ole tahked (siirupjas vedelik)

Põhiained aluseliste titrantide jaoks:

I)   $\text{pK}_a = 4.2$  (mõõdukas), odav, saadaval puhtalt, pole hügrokoopne; vees lahustub halvasti ja aeglaselt, seetõttu kasutatase eeskätt mittevseskeskkonnas tiitrimise jaoks

II)  piisavalt tugev, odav, puhas, vees lahustub hästi

III)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$  mõõduka tugevusega; 2-aluseline, madal molekulmass

Rakendused:

I) ainete üldise happelisuse/aluselise määramine

II) lämmastiku määramine Kjeldahli meetodiga

- oluline orgaanilises keemias;
- saab määrata nn amiinset tüüpi N (ei saa määrata  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ , püridiinituum ja veel mõningaid rühmi);
- proovile lisatakse konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja kuumutatakse paksuseinalises Kjeldahli kolvis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keemistemperatuuril kuni proovi täieliku oksüdeerumiseni ( $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow$ ,  $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{N} \rightarrow \text{NH}_4^+$ )
- mõnikord lisatakse  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  keemistemperatuuri tõstmiseks ( $\text{CuSO}_4$  ka katalüsaatorina)
- seejärel kolb jahutatakse, lisatakse liias konts.  $\text{KOH}/\text{NaOH}$  (toimub reaktsioon  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) ja pannakse kiiresti peale kork, mida läbiv toru läheb teise kolbi (teises kolvis kas täpse kontsentratsiooniga  $\text{HCl}$  või  $\text{H}_3\text{BO}_3$  lahus eralduva  $\text{NH}_3$  püüdmiseks)
- Kjeldahli kolb kuumutatakse,  $\text{NH}_3$  destilleeritakse välja
- kui teises kolvis oli  $\text{HCl}$ , siis tiitritakse pärast kogu  $\text{NH}_3$  kogumist allesjäänud  $\text{HCl}$  liig ära ning määratakse kontsentratsioonide vahest tekkinud  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hulk ja seejärel ka lämmastiku hulk proovis (kõigepealt  $\text{HCl}$  liias +  $\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$  liig, siis  $\text{HCl}$  liig +  $\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ )
- kui teises kolvis oli  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , siis saab tiitrida  $\text{NH}_3$  ennast (kõigepealt  $\text{H}_3\text{BO}_3$  liias +  $\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  liig, siis  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  liig +  $\text{HCl} = \text{H}_3\text{BO}_3$  liig +  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ )

III) väevli määramine orgaanilistes ühendites

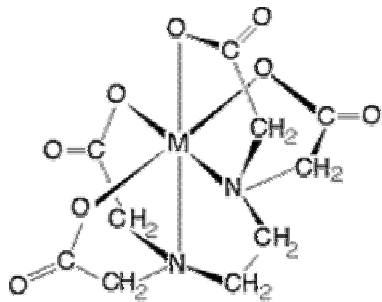
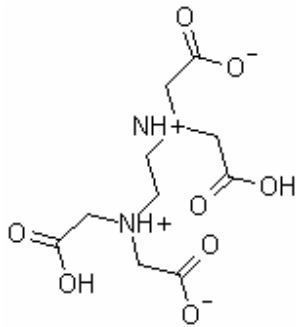
- mittelenduv proov kuumutatakse kolvis hapniku voolus ( $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow$ ,  $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N} \rightarrow \text{N}_2$ ,  $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5\downarrow$ ,  $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2\uparrow$ ,  $\text{SO}_3\uparrow$ )
- eralduvad gaasilised produktid püütakse kogumiskolbi, mille sees on  $\text{H}_2\text{O}_2$  lahus ( $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ )
- tekkinud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiitritakse alusega

IV) hapete ja aluste  $\text{pK}$ -de määramine

- põhineb Henderson-Hasselbachi võrrandil:  
 $\text{pK}_a = \text{pH} - \log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$ ,  $\text{pK}_b = \text{pOH} - \log([\text{B}^+]/[\text{BOH}])$

## b) Kompleksonomeetria

Põhineb püsivate vees hästi lahustuvate sisekompleksühendite moodustumisel metallide katioonide ja kompleksoonide vahel.

Levinuim titrant:

Metall-EDTA-Komplex

EDTA (etüleendiammiintetraatseethape,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) ja selle soolad (karboksüülrühma(de)s H asemel leelismetallide kation(id), nt  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ );

- esineb kahekordselt zwitter-ioonses vormis (kaks – $\text{COO}^-$  rühma, kaks – $\text{NH}^+$  rühma)
- – $\text{COOH}$  rühmad:  $\text{pK}_1 = 1.99$ ;  $\text{pK}_2 = 2.67$
- – $\text{NH}^+$  rühmad:  $\text{pK}_3 = 6.16$ ;  $\text{pK}_4 = 10.26$
- metallikatsioonidega annab kompleksi enamasti  $\text{Y}^{4-}$
- polüdentaatne (mitmehambuline) ligand, reageerib metallidega vahekorras 1:1 ja küllastab kõik metalliiooni valentsid
- annab väga tugevaid komplekse (eriti d-metallide ja suure laenguga kationide puhul)
- “kägardub” katiooni ümber, kation ei tohi olla liiga suur ega liiga väike
- leelismetallid ei anna komplekse
- ei sobi jälgede määramiseks
- ei ole selektiivne (saab mängida pH-ga – mida püsivam kompleks, seda madalama pH juures saab tiitrida)
- õige pH-väärtuse säilitamiseks tuleb tiitritav lahus puhverdada

Alumine pilt: <http://www.ibvt.tu-bs.de/forschung/projekte/bilder/p1-1-d.gif>

Rakendused:

- I) metallide sisalduse määramine EDTA abil
- II) metallide sisalduse määramine teiste kompleksoonide abil

**c) Sadestustiitrimine**

Põhineb rasklahustuvate ühendite tekkel, mis moodustuvad määratavaiooni ja titrandi vahelisel reaktsioonil.

Rakendused:

- I) argentomeetria

**d) Redokstiitrimine**

Põhineb analüüdi ja titrandi vahelisel redoksreaktsioonil.

Levinumad oksüdeerivad titrandid:

- I)  $\text{KMnO}_4$  vt allpool
- II)  $\text{Ce}^{4+}$  nt  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , umbes sama tugev kui  $\text{KMnO}_4$ , kuid pole raskusi pH-ga; väga stabiilne, kuigi 4-laengulise katiooni stabiliseerimiseks peab keskkonnas olema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liig (vältimaks oksiidse/hüdrosiidse sademe teket); puudub intensiivne värvus;  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  on põhiaine omadustega; kallis
- III)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  põhiaine omadustega; ei ole nii tugev oksüdeerija
- IV)  $\text{I}_2$  vt allpool

Levinumad redutseerivad titrandid:

- I)  $\text{Fe}^{2+}$  tavaliselt Mohri soolana  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; tahkes olekus, stabiilne
- II)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vt allpool

Rakendused:

- I) permanganatomeetria

- kasutatakse ainult tugevalt happelistes lahustes (tugevalt happelises KK-s  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  nõrgalt happelises ja neutraalses KK-s  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ , aluselises KK-s  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ )
- tugev oksüdeerija
- ei ole selektiivne (oksüdeerib ära kõik, mis võimalik)
- odav
- standardlahusteks kas  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  või  $(\text{COO})_2\text{Na}_2$
- kasutatakse  $\text{Fe}^{2+}$ , aldehyüdide ja vitsinaalsete dioolide (-OH rühmad naabersüsinike juures) määramiseks
- permanganaatne oksüdeeritavus – oksüdeeruva orgaanilise aine summarse sisalduse iseloomustamiseks

## II) jodomeetria

- *oksüdeerijate määramise skeem:* 
$$\text{Ox} + \text{KI liias, ebatäpne} = \text{I}_2 + \text{produkt} + \text{KI liig}$$
$$\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$$
- *redutseerijate määramise skeem:* 
$$\text{Red} + \text{I}_2 \text{ liias, täpne} = \text{produkt} + \text{I}_2 \text{ liig}$$
$$\text{I}_2 \text{ liig} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$$
- *rasvade ja õlide joodiarvu määramine:* 
$$\text{Rasv} + \text{Br}_2 \text{ liias, täpne} = \text{produkt} + \text{Br}_2 \text{ liig}$$
$$\text{Br}_2 \text{ liig} + 2 \text{KI} = 2 \text{KBr} + \text{I}_2$$
$$\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$$

III) Karl Fischeri tiitrimine  $\text{H}_2\text{O}$  sisalduse määramiseks

- kahekomponendine titrant:  $\text{I}_2$  lahus metanoolis +  $\text{SO}_2$  lahus püridiinis ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{SO}_2$ )
- reaktsioon kahes etapis:  

$$\text{I}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]\text{I}^- + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]\text{CH}_3\text{-O-SO}_3^-$$
- tiitrimist segavad aldehyüdid ja ketoonid (moodustavad komplekse  $\text{SO}_2$ -ga)

## IV) teised redokstiitrimised

## e) Potentsiomeetriline tiitrimine

Põhineb ioonselektiivse elektroodi potentsiaali muutusel sõltuvalt määratava iooni kontsentratsioonist lahuses.

Eelised ja puudused:

- üsna täpne
- ei ole väga kallis (v.a. automaattitraatorite kasutamisel)
- võib töötada hägustes lahustes
- selektiivses on määratud tiitrimisreaktsiooni (mitte ioonselektiivse elektroodi membraani) selektiivsuse poolt; ei ole üldiselt eriti selektiivne
- töömahukas
- aeglane

Rakendused:

- pH-meetria
- muude ionide sisalduse määramine tiitrimisel vastavate ioonselektiivsete elektroodide abil

## f) Fotomeetriline tiitrimine

Põhineb analüüdi/reaktiivide/reaktsiooniproductide neelduvuse sõltuvusel kontsentratsioonist UV-VIS piirkonnas.

Rakendused:

- UV-VIS piirkonnas neelavate orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete sisalduse määramine

### Solvent (oluline happe-aluse tiitrimise puhul):

A) vesikeskkond

B) mitte-vesikeskkond ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , püridiin jne)

*muu keskkonna dielektriline läbitavus, ionide solvatatsioonivõime, autoprotolüüsi konstant...*

### Indikaator:

A) lõpp-punkti fikseerimiseks vajatakse indikaatorit

#### **Happe-aluse tiitrimine**

- indikaatoriks on nõrk hape/alus, mille protoneeritud ja deprotoneeritud vorm omavad VIS-alas eri spektreid;
- indikaatori pöördeala ( $pK \pm 1$ ) peab jääma tiitrimiskõvera hüppeala sisse;
- hapete tiitrimisel (tugeva) alusega eelistatud kõrgema pöördealaga indikaatorid (lõpp-punktis  $pH > 7$ , nt fenoolftaleiin pöördealaga 8...10), aluste tiitrimisel (tugeva) happega eelistatud madalama pöördealaga indikaatorid (lõpp-punktis  $pH < 7$ , nt metüüloranž pöördealaga 3.0...4.4)

#### **Kompleksonomeetria**

- indikaatoriks on ligandi omadustega värvained, mis muudavad värvust seoses metalliioonide kontsentratsiooni muutumisega lahuses (metallokroomsed); nt eriookroomust
- analüüsitava metalliooni kompleks indikaatoriga peab olema nõrgem vastava metalliooni kompleksist kompleksooniga (tavaliselt EDTA)
- enamik indikaatoreid reageerib ka pH-muutusele, lahuse pH peab olema fikseeritud

#### **Sadestustiitrimine**

- kuna määratakse enamasti halogeniidioone (argentomeetria), siis peab indikaator andma  $\text{Ag}^+$ -ga värvilise ühendi (tekib hõbedaioonide liia ilmumisel lahusesse); nt  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{Ag}^+$  liia ilmumisel lahusesse tekib telliskivi-punane  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ )
- $\text{Ag}^+$  kompleks indikaatoriga peab olema nõrgem kui  $\text{Ag}^+\text{Hal}^-$  kompleks

#### **Redokstiitrimine**

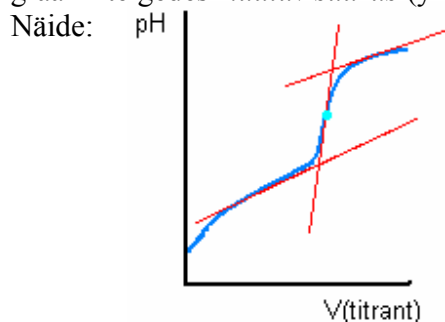
- indikaatoriteks on ained, mis muudavad värvust seoses potentsiaalimuutusega (sisaldavad ioone, mille oksüdatsiooniaste muutub vastavalt keskkonna potentsiaalile);
- jodomeetrias kasutatakse indikaatorina tärklis (annab joodiga tumesinise värvusega kompleksi)

B) lõpp-punkti fikseerimiseks ei vajata indikaatorit (otsene visuaalne määramine)

- suhteliselt harva;
- redokstiitrimisel permanganatomeetrias ( $\text{KMnO}_4$  intensiivne värvus juba väikestel kontsentratsioonidel) ja  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  kasutamisel titrandina ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  on oranž, reaktsiooni käigus tekkiv  $\text{Cr}^{3+}$  sool aga roheline või rohekas-violetne)
- fotomeetrias ning elektrodide kasutamisel (lähtudes meetodite põhimõttest – lõpp-punkt tehakse kindlaks mittevisuaalselt)

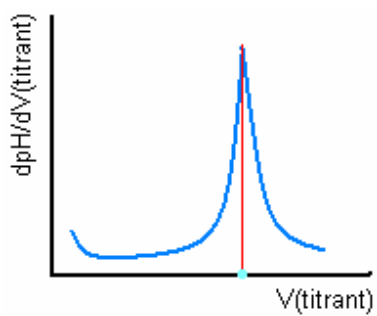
### Tulemuste analüüs:

A) graafik telgedes muutuv suurus (y-teljel)  $\leftrightarrow$  lisatud titrandi ruumala (x-teljel)



*helesinisega on tähistatud (eeldatav) stõhhiometriapunkt*

B) graafik telgedes *suuruse muut / titrandi ruumala muut* (y-teljel) ↔ *lisatud titrandi ruumala* (x-teljel)  
Näide:



*helesinisega on tähistatud (eeldatavale) stöhhiomeetriapunktile vastav titrandi ruumala*

Materjali koostas: Darja Lavõgina