## § 5.4 Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

В основе метода нейтрализации лежат взаимодействия электролитов, образующих при диссоциации катионы водорода и гидроксид-анионы:

Н + + ОН *–* → Н2О – нейтрализация сильных кислот и оснований,

HAn + ОН *–* → Н2О + An *–* – нейтрализация слабых кислот,

Н + + CatОН → Н2О + Cat*+* – нейтрализация слабых оснований.

Данные реакции отвечают требованиям титриметрического анализа:

* практически необратимы, так как молекулы воды являются очень слабым электролитом;
* имеют высокую скорость,
* строгую стехиометричность,
* наличие достаточно большого количества индикаторов для фиксации КТТ, а также возможности использовать инструментальные методы анализа.

Методы кислотно-основного титрования имеют широкую область применения, так как позволяют проводить количественный анализ очень важных классов химических веществ: кислот, оснований, а также гидролизующихся солей.

Способность солей вступать в реакции с кислотами и основаниями даёт возможность определять их содержание в растворах методом кислотно-основного титрования.

***Соль слабой кислоты*** *+ сильная кислота →* ***слабая кислота*** *+ соль*

***Соль слабого основания*** *+ щёлочь →* ***слабое основание*** *+ соль*

Данные взаимодействия отвечают требованиям титриметрического анализа при условии образования слабых электролитов для которых константа диссоциации *K*Д < 1∙10 *–*5.

Принято выделять два варианта выполнения кислотно-основного титрования – *алкалиметрия* и *ацидиметрия*.

* **Алкалиметрия** – определение содержания аналита путём титрования раствором щёлочи (*порядок титрования*: “от кислоты к щёлочи”).
* **Ацидиметрия** – определение содержания аналита путём титрования раствором кислоты (*порядок титрования*: “от щёлочи к кислоте”).
* Порядок титрования выбирают на основе сравнения силы взаимодействующих электролитов: **раствор более сильного электролита выбирают в качестве титранта.**

### 5.4.1 Понятие о водородном показателе водных растворов электролитов

За ходом протекания кислотно-основного взаимодействия можно следить измеряя параметр, характеризующий содержание катионов водорода. Таким параметром является рН – водородный показатель.

* **Водородный показатель рН** характеризует равновесную концентрацию катионов водорода в водных растворах.

Экспериментальные данные по исследованию электропроводности воды показывают, что при комнатной температуре константа диссоциации составляет *K*д = 1,8∙10-16. Это очень маленькое значение говорит о том, что в чистой воде преимущественно присутствуют молекулы, и продуктов их диссоциации Н + и ОН *–* чрезвычайно мало. Величина константы диссоциации воды легла в основу представлений о водородном показателе и шкале рН.

Расчёты показывают, что в *нейтральной среде*, когда диссоциации в водном растворе могут подвергаться только молекулы воды Н2О ⇄ Н + + ОН *–*, количество ионов Н + и ОН *–* равны и составляют 1∙10-7 моль/л. При добавлении к воде кислоты концентрация катионов водорода увеличивается и характер среды называют *кислым*. Растворение оснований приводит к увеличению концентрации гидроксид-анионов, характер среды называют *щелочным*.

При протекании реакций нейтрализации концентрации ионов Н + и ОН *–* могут меняться на 14 порядков. Поэтому для характеристики содержания катионов водорода или гидроксид-анионов используют десятичный логарифм.

рН = -lg *С* Н+

* Величина рН раствора – это отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации ионов водорода в растворе.
* **В чистой воде и нейтральных растворах**
* **В кислых растворах**
* **В щелочных растворах**

Значения рН при комнатной температуре меняются в пределах от 0 до 14 единиц. Существует шкала рН:



Сильнокислые или сильнощелочные растворы содержат достаточно большие количества свободных кислот или оснований. Слабокислые и слабощелочные растворы содержат либо кислоты и основания в малых концентрациях, либо соли, способные вступать в реакции гидролиза.

**5.4.2 Понятие** **о гидролизе солей**

Большинство солей являются сильными электролитами и в водных растворах полностью распадаются на катионы основных остатков и анионы кислотных остатков.

* **Гидролизомсоли** называют обменное взаимодействие её ионов с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Образующиеся при диссоциации соли катионы и анионы можно рассматривать как продукты ионизации соответствующих кислот и оснований, которые в свою очередь обладают определённой электролитической силой. Фактически гидролиз – это взаимодействие обратное реакции нейтрализации, характерное для солей, образованных слабыми электролитами.

* **Различают три типа гидролиза**:

**1. Гидролиз по аниону** происходит в растворах солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. Например, карбонат натрия Na2CO3 – соль сильного основания NaOH и слабой кислоты H2CO3.

Na2CO3 → 2Na+ + CO32 *–* – гидролиз по аниону протекает по двум ступеням: 1) CO32 *–* + Н2О ⇄ НСО3*–* + ОН *–*,

2) НСО3*–* + Н2О ⇄ Н2СО3 + ОН *–*.

Образующиеся в результате гидролиза гидроксид-анионы формируют **щелочной характер среды**.

**2. Гидролиз** **по катиону** происходит в растворах солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. Например, сульфат цинка ZnSO4 – соль слабого основания Zn(OH)2 и сильной кислоты H2SO4.

ZnSO4 → Zn2+ + SO42 *–* – гидролиз по катиону протекает по двум ступеням: 1) Zn2*+* + Н2О ⇄ ZnOH*+* + Н*+*,

2) ZnOH *+* + Н2О ⇄ Zn(OH)2 + Н*+*.

Образующиеся в результате гидролиза катионы водорода формируют **кислый характер среды**.

**3. Гидролиз** **по катиону и по аниону** одновременно происходит в растворах солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Например, ацетат аммония СН3СООNH4 – соль слабого основания NH4OH и слабой кислоты СН3СООH.

СН3СООNH4 → NH4*+* + СН3СОО *–* – гидролиз по катиону и по аниону: NH4*+* + Н2О ⇄ NH4OH + Н*+*,

СН3СОО *–* + Н2О ⇄ СН3СООН + ОН *–*.

В результате гидролиза одновременно образуются катионы водорода и гидроксид-анионы. Характер среды в данном случае будет определять природа образующихся слабых электролитов. **Более сильный электролит формирует характер среды.**

* **Соли**, образованные сильной кислотой и сильным основанием **не гидролизуются**.

Реакция гидролиза чаще всего является обратимой, однако, в том случае, если в результате взаимодействия продукты реакции выделяются из раствора в виде нерастворимых или газообразных соединений, гидролиз становится **необратимым**. Для подобных соединений, в таблице растворимости солей стоит прочерк “–“.

### 5.4.3 Алкалиметрия

* **Сущность метода** – алкалиметрия основана на использовании в кислотно-основном титровании раствора щелочи в качестве титранта.
* **Определяемые** **вещества**: сильные и слабые кислоты, соли слабых оснований (*K*д < 10‒5) и сильных кислот.
* **Реактивы и стандартные вещества**. В качестве титрантов используют стандартизированные растворы KOH, NaOH. Титр растворов устанавливают чаще всего по щавелевой кислоте (Н2С2О4∙2Н2О).

Кристаллические гидроксиды щелочных металлов гигроскопичны, и даже при правильном хранении содержат примеси воды и карбонатов. Их растворы готовят разбавлением концентрированных растворов с последующим уточнением концентрации. Следует учитывать, что растворы щелочей поглощают углекислый газ, поэтому их стандартизируют непосредственно перед использованием.

**Кислотно-основные индикаторы**

Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, являются слабыми органическими кислотами или основаниями. Молекулярная (*водородная* HInd или *гидроксильная* IndOH) и ионизированная (*солевая* Ind ‒ или Ind +) формы обладают разной окраской.

|  |  |
| --- | --- |
| *Кислотный индикатор* | *Основный индикатор* |
| HInd ⇄ Н + + Ind ‒ | IndOH ⇄ ОН ‒ + Ind + |

При изменении характера среды одна форма индикатора переходит в другую и окраска раствора меняется. Для каждого вещества с кислотными или основными свойствами полная диссоциация происходит в определённом интервале рН. Свойства индикаторов характеризуют с помощью показателя титрования рТ.

* **Показатель** **титрования рТ** – это значение рН раствора, при котором происходит отчётливый переход индикатора от одной окрашенной формы к другой.

В таблице 5.1 представлены значения рТ и переход цвета индикаторов, наиболее часто используемых в анализе.

***Таблица 5.1* Показатели титрования кислотно-основных индикаторов.**

| *Название индикатора* | рТ | *Переход цвета в интервале шкалы* рН *от* 0 *до* 14 |
| --- | --- | --- |
| Тимолфталеин (т-ф) | 10 | 0......бесцветный......**10**...синий...14 |
| Фенолфталеин (ф-ф) | 9 | 0...бесцветный....**9**..малиновый..14 |
| Метиловый красный | 5,5 | 0....красный....**5,5**.....жёлтый......14 |
| Метиловый оранжевый | 4 | 0..красный..**4**.........жёлтый.........14  |

Тимолфталеин и фенолфталеин меняют окраску в слабощелочной среде, а метиловый оранжевый (метилоранж) и метиловый краный (метилрот) – в слабокислой. Эти свойства индикаторов используют в титровании для фиксации конечной точки титрования.

**Кривые титрования и выбор индикаторов**

* **Кривой** **титрования** в методе нейтрализации называют зависимость рН титруемого раствора от объёма добавленного титранта.

При алкалиметрическом титровании титруемый раствор содержит вещества с кислотными свойствами, поэтому его рН меньше 7. По мере добавления титранта и протекания реакции, рН раствора увеличивается. В точке эквивалентности *ν*(кислоты) = *ν*(щёлочи). Добавление эквивалентного объёма титранта VЭКВ приводит к резкому скачку рН, после которого устанавливается щелочной характер среды (рис. 3).

Кривые титрования сильных и слабых электролитов несколько различаются. Нейтрализация сильных кислот происходит при рН = 7. В отличии от сильных, слабые кислоты полностью диссоциируют в щелочной среде. Поэтому для них рН в ТЭ находится при рН > 7. Для фиксации КТТ подходят индикаторы, обладающие значением рТ как можно ближе к рН в ТЭ. Таким свойством обладает фенолфталеин (ф-ф), тимолфталеин (т-ф) подходит для анализа очень слабых кислот (рис. 3).

 

***Рисунок 3*. Кривые алкалиметрического титрования:**

**а) сильных кислот, б) слабых электролитов.**

* В **алкалиметрическом** **титровании** при определении содержания сильных и слабых кислот, а также гидролизующихся солей используют **индикаторы с рТ > 7**.
* В соответствии с табл. 5.1 и рис. 3 для фиксации КТТ в алкалиметрическом титровании подходят **фенолфталеин** и **тимолфталеин**.

**Области применения алкалиметрии**

Алкалиметрическое титрование в аналитической практике применяют для определения концентрации сильных и слабых кислот, а также гидролизующихся по катиону солей.

В пищевых технологиях метод используют при нахождении общей (титруемой) кислотности различных напитков (фруктовых и плодоовощных соков, кваса, газированных напитков и т.д.), продуктов питания (молока, молочнокислых продуктов, растительных масел, консервированных продуктов и т.д.), кормов и сырья.

### 5.4.4 Ацидиметрия

* **Сущность метода** – ацидиметрия основана на использовании в кислотно-основном титровании раствора сильной кислоты в качестве титранта.
* **Определяемые** **вещества**: сильные и слабые основания, соли слабых кислот (*K*д < 10-5) и сильных оснований.
* **Реактивы и стандартные вещества**. В качестве титрантов используют стандартизированные или приготовленные из фиксанала растворы сильных кислот (HCl, HNO3, H2SO4). Титр растворов устанавливают чаще всего по стандартным растворам соды Na2CO3∙5Н2О, буры Na2B4O7∙10H2O или стандартизированным растворам щелочей.

Следует учитывать, что соляная и азотная кислоты летучие, поэтому их растворы необходимо периодически стандартизировать.

**Кривые титрования и выбор индикаторов**

Титруемый раствор содержит вещества с основными свойствами, поэтому его рН больше 7. По мере добавления титранта и протекания реакции, рН раствора уменьшается. В точке эквивалентности ν(кислоты) = ν(щёлочи). Добавление эквивалентного объёма титранта VЭКВ приводит к резкому скачку рН, после которого устанавливается кислый характер среды (рис.4).

 

***Рисунок 4*. Кривые ацидиметрического титрования:**

**а) сильных оснований, б) слабых электролитов.**

Кривые титрования сильных и слабых электролитов несколько различаются. Нейтрализация сильных оснований происходит при рН = 7. В отличии от сильных, слабые основания полностью диссоциируют в щелочной среде. Поэтому для них рН в ТЭ находится при рН < 7. Для фиксации КТТ подходят индикаторы, обладающие значением рТ как можно ближе к рН в ТЭ. Таким свойством обладают метиловый красный (м-к) и метиловый оранжевый (м-о) подходит для анализа очень слабых оснований (рис. 4).

* В **ацидиметрическом** **титровании** при определении содержания сильных и слабых оснований, а также гидролизующихся солей используют **индикаторы с рТ > 7**.
* В соответствии с табл. 5.1 и рис. 4 для фиксации КТТ в ацидиметрическом титровании подходят **метиловый оранжевый** (*метилоранж*) и **метиловый красный** (*метилрот*).

**Области применения ацидиметрии**

Ацидиметрическое титрование в аналитической практике применяют для определения концентрации сильных и слабых оснований, а также гидролизующихся по аниону солей.

В пищевых технологиях ацидиметрия применяется при определении содержания белка в продуктах питания методом Къельдаля. Данный метод основан на переводе белкового азота в форму NH4+ при отжиге (420°С) с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора CuSO4:

Протеин + H2SO4 → (NH4)2SO4 + Н2О + СО2

Образовавшийся сульфат аммония обрабатывают водяным паром в присутствии гидроксида натрия:

(NH4)2SO4 + 2NaOH → Na2SO4 + 2NH3↑ + H2O

Пары аммиака пропускают через раствор ортоборной кислоты:

 3NH3 + H3BO3 → (NH4)3BO3

Количество ортобората аммония определяют ацидиметрически, используя стандартизированный раствор соляной кислоты:

(NH4)3BO3 + 3HCl → H3BO3 + 3NH4Cl.

Содержание в титруемой пробе катионов аммония пропорционально количеству белка. Процентное содержание протеина (*ω*) в образце вычисляют по формуле:

,

где *с*Н – нормальная концентрация соляной кислоты, моль/л; *V* – объём титранта, мл; *m* – масса навески образца, мг.

|  |  |
| --- | --- |
| ? | **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 5.4** |

1. Сформулируйте сущность метода нейтрализации. Какие реакции используются, какие вещества можно определять?

2. Какие варианты выполнения кислотно-основного титрования существуют и как выбирают порядок титрования?

3. Что такое рН? Какие значения водородный показатель принимает в кислой, нейтральной и щелочной среде?

4. Что такое гидролиз солей? Назовите типы солей, подвергающихся гидролизу. Какой характер гидролиза наблюдается в водных растворах этих солей? Какая среда раствора формируется при гидролизе по катиону, по аниону?

5. Кислотно-основные индикаторы. Что такое показатель титрования индикатора? Назовите значения рТ индикаторов, меняющих окраску: а) в кислой среде, б) в щелочной среде.

6. Алкалиметрия: порядок титрования, аналиты, реактивы и стандартные вещества. Кривые титрования и выбор индикаторов в алкалиметрии.

7. Области применения алкалиметрии. Опишите порядок определения кислотности молока и молочных продуктов.

8. Ацидиметрия: порядок титрования, аналиты, реактивы и стандартные вещества. Кривые титрования и выбор индикаторов в ацидиметрии.

9. Области применения ацидиметрии. Опишите пробоподготовку и последовательность действий при определении белка в продуктах питания методом Къельдаля.