

## Тема 3.2: Кислотно-основное титрование.

### План.

#### 1. Кислотно-основное титрование

- основное уравнение метода
- рабочие растворы, стандартные растворы
- индикаторы, подбор индикаторов
- ацидиметрия и алкалиметрия
- порядок и техника титрования в методе нейтрализации
- определение аминокислот формальным методом
- использование метода при анализе лекарственных веществ
- экономическая оценка метода.

**Литература:** Ищенко А.А. Аналитическая химия: учебник / Ю. М. Глубоков, В. А. Головачёва, В. И. Дворкин, Ю. А. Ефимова, А. А. Ищенко, А. И. Каменев, И. Ю. Ловчиновский, А. П. Рысев, В. А. Соломонов, Г. Н. Туркельтауб, Л. И. Федорина, под ред. А.А. Ищенко - М.: Академия, 2017.- 165 – 195 с.

#### **Вопрос. Кислотно-основное титрование (Метод нейтрализации).**

В основе кислотно-основного метода лежит реакция нейтрализации:



Этот метод применяется для количественного определения кислот и щелочей, а также некоторых солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) или солей аммония.

Различают методы нейтрализации:

**Алкалиметрия** - рабочим раствором является раствор щелочи  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ . Это не химически чистые вещества, поэтому растворы из щелочей готовят приблизительно концентрации и устанавливают их по исходным веществам: щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или янтарная кислота  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ .

Часто в лабораторной практике в качестве исходного раствора употребляют 0,1 н. раствор кислоты, приготовленный из фиксанала.

Или рабочие растворы щелочи готовят из фиксанала (0,1 н  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ )

**Ацидиметрия** - рабочим раствором является раствор сильной кислоты (обычно  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Приготовить титрованный раствор кислоты из концентрированной кислоты, невозможно, т.к. кислоты не х.ч. вещества, они гигроскопичны ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или летучи ( $\text{HCl}$ ). Поэтому титр рабочих растворов кислот устанавливают. Исходным веществом для установки титра раствора кислоты служит бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или х.ч. сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В некоторых случаях рабочий раствор кислоты готовят из фиксанала.

В фармацевтическом анализе кислотно-основной метод применяют для определения концентрации хлороводородной кислоты, количества натрия гидрокарбоната, борной кислоты, органические кислоты (ацетилсалициловая кислота, бензойная кислота, аминокислоты), соли слабых органических кислот (

бензоат натрия, салицилат натрия), соли слабых органических оснований (папаверина гидрохлорид, новокаин и др).

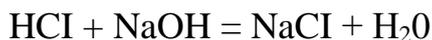
#### **Титрование кислот.**

При титровании кислот раствором щелочи происходит связывание ионов  $H^+$  кислоты ионами  $OH^-$  и концентрация ионов  $H^+$  постепенно уменьшается, а рН раствора увеличивается.

#### **Титрование щелочей.**

При титровании любой щелочи раствором кислоты связываются ионы  $OH^-$ , и концентрация их в растворе уменьшается, а концентрация ионов  $H^+$  увеличивается и рН раствора уменьшается.

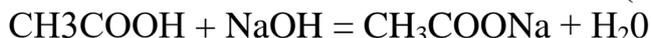
При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:



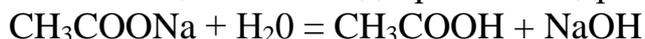
Реакция практически идет до конца. Образующая при реакции соль гидролизу не подвергается и имеет нейтральную реакцию (рН=7)

Следовательно, в эквивалентной точке в этом случае среда нейтральна, рН раствора равна 7,0.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (щелочью).

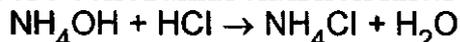


В эквивалентной точке  $CH_3COONa$  подвергается гидролизу

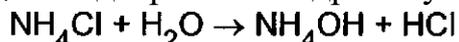


среда щелочная, в эквивалентной точке рН > 7,0

При титровании слабого основания сильной кислотой



образующая соль  $NH_4Cl$  подвергается гидролизу



В эквивалентной точке рН < 7,0 (среда кислая)

Таким образом титрование может закончиться не только в нейтральной среде, но и в кислой и в щелочной (при разных значениях рН).

#### **Индикаторы метода**

В точке эквивалентности происходит изменение рН раствора. Поэтому в качестве индикаторов применяют кислотно-основные индикаторы, представляющие собой органические соединения, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе - это кислотно-основные индикаторы или рН - индикаторы.

Интервал перехода окраски индикатора у разных индикаторов находится при разных концентрациях ионов водорода.

Область значения рН раствора, в которой происходит заметное изменение окраски индикатора называется областью перехода индикатора. Например:

название индикатора	область перехода значения pH	окраска
метилоранж	3,1-4,4	от розовой к желтой
фенолфталеин	8,0-10,0	от бесцветной к бледно-розовой ( перетитровании малиновый)
метиловый красный	4,4 - 6,2	от красной к желтой

### Приготовление и стандартизация растворов метода нейтрализации.

ЗАДАНИЕ. Приготовить 2 литра 0,1 н. раствора КОН.

1. Расчет навески:

$$m(\text{кон}) = c \cdot v \cdot \varepsilon \quad \text{где } C=0,1 \text{ моль/л}$$

$$V=2 \text{ л}$$

$$\varepsilon_{\text{кон}} = M = 56,02 \text{ г/моль } c_{\text{кон}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 2\text{л} \cdot 56,02 \text{ г/моль} = 11,2 \text{ г.}$$

Эту навеску взвешивают на технических весах, переносят бутылку, воду отмеривают цилиндром, растворяют, перемешивают.

2. Приготовление титрованного раствора исходного вещества щавелевой кислоты.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в мерную колбу на 100 мл.

Дано:

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126 \text{ г/моль}$$

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = M/2 = 63 \text{ г/моль}$$

$$V = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л.}$$

$$C_N = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = ?$$

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} =$$

$$0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 63 \text{ г/моль} = 0,63 \text{ г.}$$

Взвешивают на аналитических весах.

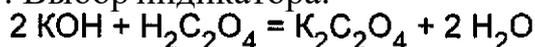
$$T_{\text{щавелевой кислоты}} = \frac{a}{V} = \frac{0,6302 \text{ г}}{100 \text{ мл}} = 0,006302 \text{ г/мл}$$

$$N_{\text{щав. к-ты}} = \frac{T \cdot 1000}{\varepsilon}$$

$$N_{\text{щав. к-ты}} = \frac{0,006302 \cdot 1000}{63} = 0,10003 = 0,1 \text{ н.}$$

Навеску количественно переносят в мерную колбу на 100 мл растворяют, перемешивают 15-20 раз.

3. Выбор индикатора.



бюр. конусная pH > 7      pH=7  
колба  
pH < 7

Титруем от pH < 7 до pH > 7, т.е. до щелочной среды. Индикатор фенолфталеин, меняет окраску в щелочной среде.

Титруем от бесцветного до бледно-розового цвета (малиновый цвет раствора - раствор перетитрован).

4. Титрование.

В конусную колбу с помощью пипетки Мора отмериваем из мерной колбы аликвотный объем раствора щавелевой кислоты. Добавляем 2-3 капли фенолфталеина и титруем из бюретки 0,1 н. раствором КОН до бледно-розовой окраски.

	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
V щавелевой кислоты	20	20	20
V КОН	19,3	19,8	19,7

V<sub>1</sub> = 19,3 много отличается от двух последних, поэтому им игнорируем.

$$V'_{\text{ср.}} = \frac{V_2 + V_3}{2} = \frac{19,8 + 19,7}{2} = 19,75 \text{ мл}$$

5. Расчеты.

$$N_{\text{щав. к-ты}} V_{\text{щ.к.}} = N_{\text{КОН}} V_{\text{КОН}}$$

$$N_{\text{КОН}} = \frac{N_{\text{щ.к.}} V_{\text{щ.к.}}}{V_{\text{КОН}} (\text{ср})} = \frac{0,1 \cdot 20}{19,75} = 0,10125 = 0,101 \text{ н.}$$

$$K = \frac{N_{\text{приг.}}}{N_{\text{задан.}}} = \frac{0,101}{0,1} = 1,01$$

$$T_{\text{КОН}} = \frac{N K \text{Э}_{\text{кон}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 1,01 \cdot 56}{1000} = 0,005656 \text{ г\мл}$$

**Пример количественного определения.**

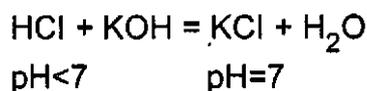
**Проверить концентрацию около 8,3 % раствора HCl!**

$$\rho = 1,04 \text{ г\мл}$$

1. Выбор рабочего раствора и метода титрования, метод нейтрализации, алкаиметрия.

Титрант 0,1 н NaOH K=1

2. Выбор индикатора.



Титруем от кислой среды до нейтральной. Индикатор метилоранж от розового окрашивания до желтого.

3. Расчет навески ( выравнивание концентрации).

Дано:

$$\begin{aligned}V_{\text{м.к.}} &= 100 \text{ мл} \\w_{\text{HCl}} &= 8,3\% \\p &= 1,01 \\C_N &= 0,1 \text{ моль/л}\end{aligned}$$

найти:

$$V_{8,3\% \text{ HCl}} = ?$$

решение

$$M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$E_{\text{HCl}} = M = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{HCl}} = C V E$$

$$m_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 0,365 \text{ г (HCl газа)}$$

$$m_{8,3\% \text{ HCl}} = \frac{0,365}{8,3} \cdot 100 = 4,36$$

$$V_{8,3\% \text{ HCl}} = \frac{m}{\rho} = \frac{4,39}{1,01} = 4,35 \text{ (5 мл)}$$

Отмериваем 5 мл 8,3 % раствора HCl (точный объем) в мерную колбу на 100 мл, разбавляем водой, доводим до метки, перемешиваем 15-20 раз.

#### 4. Титрование.

В конусную колбу из мерной колбы отмериваем аликвотный объем разведения (например 10 мл) добавляем 2-3 кап. метилоранжа и титруем из бюретки титрантом 0,1 н KOH от розового до желтого окрашивания. Титруем 2-3 раза.

	$V_1$	$V_2$	$V_3$
V HCl	10	10	10
V KOH	9,9	10,5	9,9

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{9,9 + 10,5 + 9,9}{3} = 10,1 \text{ мл}$$

Расчеты:

$$\% \text{ HCl} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot K \cdot V_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{a \cdot V \cdot 1000 \cdot p} \cdot 100\%$$

$$\% \text{ HCl} = \frac{0,1 \cdot 1 \cdot 10,1 \cdot 36,5 \cdot 100}{5 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot 1,01} \cdot 100\% = 7,3\%$$

Ответ: раствор хлороводородной кислоты оказался 7,3 %. В расчетах используем плотность, т.к. растворы кислот и щелочей готовятся в массовых процентах.

#### Определение аминокислот формальным методом.

Кислоту глютаминовую можно оттитровать раствором щелочи по двум --COOH ( по карбоксильной группе), если предварительно связать аминогруппу формальдегидом. Образующиеся N- метиленовое производное обладает сильными кислотными свойствами и может быть оттитровано раствором NaOH/

