**Раздел 2. Титриметрический анализ: кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование.**

Метод кислотно-основного титрования основан на протолитической реакции:

H+ + OH- = H2O

(H3O+ + OH- = 2H2O)

Этим методом определяют различные органические и неорганические кислоты и основания, в том числе различные пищевые кислоты - уксусную, яблочную, лимонную и др., а также соли, реагирующие в стехиометрических отношениях с кислотами или основании, например, соли аммония, карбонаты и др.

В качестве титрантов могут применяться сильные кислоты (ацидиметрия) или сильные основания (алкалиметрия). Прямым титрованием определяют концентрацию кислот или оснований или содержание элементов, входящих в их состав. Обратным титрованием или косвенными методами находят содержание некоторых солей (например, солей аммония или кальция). Применяя специальные приемы, титруют смеси кислот, смеси кислот с их солями, смеси солей и т. д.

В анализе лекарственных веществ и их смесей методы кислотно-основного титрования применяют для количественных определений как неорганических, так и органических фармацевтических препаратов. Например, ацидеметрически определяют натрия гидрокарбонат, натрия тетраборат, аммония хлорид, уротропин, большинство алкалоидов; алкалиметрически определяют ацетилсалициловую кислоту (аспирин), фенацетин, сульфаниламиды, барбитураты и др.

В качестве первичного стандарта (установочно-го вещества) для определения титра кислот используют тетраборат натрия Na2B407 '10Н2О (буру) или безводный карбонат натрия Na2C03, а для определения титра щелочей используют щавелевую кислоту Н2С2О4 ' 2Н2О. Бура удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к первичным стандартам - устойчива в широком интервале влажности воздуха, имеет большую массу эквивалента, точно соответствует своей формуле. При растворении ее в воде протекают следующие реакции:

B4O72- + 5H2O = 2H2BO3- + 2H3BO3

разбавленный раствор буры можно рассматривать как раствор борной кисло-ты, наполовину оттитрованный сильным основанием (буферный раствор). При добавлении кислоты протекает протолитическая реакция:

H2BO3- + H+ = H3BO3

и равновесие смещается в сторону образования кислоты. Суммарное уравнение титрования тетрабората натрия соляной кислотой можно представить уравнением:

B4O7[[1]](#footnote-1)-+ 2H+ + 5H2O = 4H3BO3

В результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, следовательно, рН раствора в ТЭ будет меньше 7 и буру можно титровать кислотой с индикатором метиловым оранжевым (рТ = 4). Масса эквивалента буры в этой реакции равна половине молярной массы.

Окислительно-восстановительное титрование

* Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций.
* Окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red1, к акцептору (окислителю) Ох2:

Red1  + Ох2 = Ох1 + Red2

* Чем выше ОВ потенциал релокс-пары Ох2 | Red2, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ох2. Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаше всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):

Ce4+ Е°(Ce4+ | Ce3+) = 1,44 В;

Mn04-, Е°(Mn04- | Mn2+) = 1,51 В.

*Прямое окислительно-восстановительное титрование*

Титрант реагирует с анализируемым веществом напрямую, реакция должна удовлетворять требованиям предъявляемым к реакциям в окислительно-восстановительном титрование.

Например определение железа (II) перманганатометрическим методом:

5Fe2+ + 8H+ + MnO4- 🡪 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O

*Обратное окислительно-восстановительное титрование*

Иодометрическое определение сульфид-иона:

1. К аликвоте анализируемого раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют в избытке точно известное количество раствора иода. Протекает реакция

S2- + I2 🡪 S +I2

2. Непрореагировавший избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:

2Na2S2O3 + I2 🡪 Na2S4O6 + 2NaI

*Заместительное окислительно-восстановительное титрование*

1. Карбонат кальция растворяют в кислоте:

CaCO3 + 2H+ 🡪 Ca2+ + CO32- + H2 O

2. Осаждение катионов кальция в виде оксалатов:

Ca2+ + C2O42- 🡪 CaC2O4

3. Осадок оксалата кальция отделяют, промывают и растворяют в кислоте:

CaC2O4 + 2H+ 🡪 Ca2+ + Н2C2O4

4. Образовавшующа щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:

2KMnO4 + 5Н2C2O4 + 2Н2SO4 🡪 2MnSO4 + K2SO4 + 10CO2 + 8H2 O

Кислотно-основное титрование вневодных средах

* *Титрование в неводных средах, или неводное титрование,* — такое титрование, при котором средой служит неводный растворитель с минимальным содержанием воды. В качестве неводных растворителей применяют обычно обезвоженные (преимущественно органические) жидкости — индивидуальные вещества или их смеси.
* *Окончание титрования* фиксируют либо визуальным индикаторным методом, либо, потенциометрически (методом потенциометрического титрования).
* *Многие органические вещества, не растворимые в воде,* хорошо растворяются в различных органических растворителях, что позволяет определять их титриметрическими методами.
* *Силу слабых в водных растворах кислот и оснований можно увеличить* подбором растворителя, в котором их титрование становится возможным.
* *Применение растворителей, понижающих силу кислот и оснований* по сравнению с их водными растворами, позволяет раздельно титровать такие кислоты, которые являются сильными в водных растворах.

Классификация растворителей, используемых в неводном кислотно-основном титровании.

* + Апротонные растворители
  + Протонные (протолитические) растворители

Апротонные растворители

Молекулы таких веществ не отдают и не присоединяют протоны: бензол, толуол, гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ и некоторые другие.

Апротонные растворители мало влияют на кислотно-основные свойства растворенных в них веществ.

Протонные растворители

Обладают выраженными кислотно-основными свойствами. Молекулы подобных растворителей способны отдавать или присоединять протоны.

*Пиридин:*

С6H5N + H+ = С6H5N H+

*Жидкий аммиак:*

NH3 = H+ + NH2-

NH3 + H+ = NH4+

*Безводная жидкая уксусная кислота*:

СН3СООН = Н+ + СН3 СОО-

СН3СООН + Н+ =СН3 СООН2+

*Растворители*, молекулы которых обладают способностью принимать и отдавать протоны, называют *амфипротными* (амфалитными. амфотерными).

Амфипротные растворителиподвергаются *автопротолизу*.

В общем случае реакцию автопротолиза можно представить в виде:

SH + SH = SH2+ + S2-

SH — условное обозначение молекулы растворителя (сольвента)

SH2+  - катионы лиония (лионий)

S2- — анионы лиата (лиат).

H2SO4 + H2SO4 = H3SO4 + + HSO4 –

H2O + H2O = H3O+ + OH-

CH3OH + CH3OH = CH3OH2+ + CH3O-

SH + SH = SH2+ + S2-

K = [SH2+][S2-] / [SH]2

[SH2+][S2-] = K [SH]2

K SH = [SH2+][S2-]

K SH – константа автопротолиза

pSH2+= - lg[SH2+]

*Классификация протонных растворителей*

1. Протогенные (кислые, кислотные) растворители — доминирует способность отдавать протоны растворенному веществу, т.е. они обладают протоно-донорными (кислотными) свойствами: безводные серная, муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты, жидкий фтористый водород. Такие растворители повышают сипу растворенных в них оснований и понижают сипу растворенных в них кислот.
2. Протофильные (основные) растворители — доминирует способность принимать протоны — присоединять протоны от растворенных в них веществ (обладают протоноакцепторными (основными) свойствами): жидкий аммиак, амины, формамид, пиридин, этилендиамин, диметилформамид. Растворители этого типа понижают сипу растворенных в них оснований и повышают силу растворенных в них кислот.
3. Нейтральные растворители — обладают примерно одинаковой способностью принимать протоны от растворенных в них веществ и отдавать протоны растворенным в них веществам: метанол, этанол, изопропанол, трет-бутанол, ацетон, метилэтилкетон, диоксан, нитрометан, диметилсульфоксид, ацетонитрил .

Нивелирующее действие растворителей

Нивелирующее действие растворителя проявляется в выравнивании силы растворенных в нем протолитов. Нивелирующее действие оказывают протофильные растворители на силу растворенных в них кислот. Например хлорная и хлороводородная кислоты в водных растворах — сильные, а уксусная кислота — слабая. В растворе протофильного растворителя — жидкого аммиака — все эти три кислоты становятся сильными, включая и уксусную кислоту.

Протогенные растворители могут оказывать нивелирующее действие на растворенные в них основания.

Дифференцирующее действие растворителя

Дифференцирующее действие растворителя проявляется в увеличении различий в силе растворенных в нем протолитов. Такие растворители используют для раздельного титрования смесей кислот или оснований, поскольку различия в показателях констант кислотности или основности веществ, растворенных в подобных растворителях, возрастают по сравнению с водными растворами, вследствие чего становится возможным их раздельное титрование.

Влияние диэлектрической проницаемости растворителя

* Диэлектрическая проницаемость ε характеризует способность растворителя уменьшать силу электростатического взаимодействия заряженных частиц по сравнению с вакуумом. Чем больше величина диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) растворителя, тем меньше сила электростатического притяжения между катионом и анионом растворенного вещества, тем более глубоко должна протекать его электролитическая диссоциация.
* Для повышения силы слабого протолита следует выбирать растворитель с большей величиной диэлектрической проницаемости.
* Увеличение диэлектрической проницаемости растворителя способствует понижению устойчивости и распаду ионной пары, что приводит к росту силы растворенного электролита.

1. [↑](#footnote-ref-1)