



МЕДИЦИНСКИ УНИВЕРСИТЕТ – ПЛЕВЕН
МЕДИЦИНСКИ КОЛЕЖ

ЦЕНТЪР ЗА ДИСТАНЦИОННО ОБУЧЕНИЕ

КАТЕДРА „ХИМИЯ И БИОХИМИЯ”

ЛЕКЦИЯ №4

ЗА ДИСТАНЦИОННА САМОПОДГОТОВКА ПО УЧЕБНА ДИСЦИПЛИНА

„АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ”

ЗА СТУДЕНТИ ОТ СПЕЦИАЛНОСТ „ПОМОЩНИК-ФАРМАЦЕВТ ”

ТЕМА: ПРОТОНОМЕТРИЯ. СТАНДАРТНИ РАЗТВОРИ.

ТИТРУВАЛНИ КРИВИ. КИСЕЛИННО-ОСНОВНИ ИНДИКАТОРИ.

РАЗРАБОТИЛ: доц. Галя Генчева, дх

Гр. Плевен

2020 год.

Понятието неутрализация и неутрализационен анализ не е особено удачно, тъй като взаимодействието между еквивалентни количества от киселини и основи води до неутрална реакция на средата само когато реагират водни разтвори на силни киселини и основи, и протолитното взаимодействие всъщност се свежда до процеса:



Ето защо, много по-удачно е названието **ПРОТОНОМЕТРИЯ**, което отразява факта, че реакциите тук са **ОБМЕН НА ПРОТОНИ**, между **определяемото вещество /аналита/** и титранта.

В зависимост от това, какви вещества се използват като титранти, протонометрията се разделя на два големи дяла:

- **АЛКАЛИМЕТРИЯ**, титранти са **ОСНОВИ**, определяемото вещество – **киселина**;

Акалиметрията се използва за определяне на силни и слаби киселини, кисели соли, органични съединения, притежаващи киселинни свойства (органични киселини, феноли и др.). Най-често като титранти се използват стандартни разтвори на натриева основа, калиева основа и др., но в някои случаи се използва и алкохолен разтвор на калиева основа за титруване на органични проби. Стандартни разтвори на тези основи не могат да

се приготвят по пряк начин, тъй като търпят промени (хигроскопични са и карбонизират). Първоначално се приготвя разтвор с приблизителна концентрация, а стандартизацията се извършва с разтвор на титроустановител като $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -оксаловата киселина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ -бензоена киселина и др. Най-често срещаните в практиката индикатори за ацидиметрията са фенолфталеин, тимолфталеин и др. които имат $\text{pK}_{\text{HInd}} > 7$.

- **АЦИДИМЕТРИЯ** – определят се **ОСНОВИ** с използване на **киселини** като титранти;

Ацидиметрията се използва за определяне на силни и слаби основи, основни соли, органични съединения, притежаващи основни свойства. Най-често като

титранти се използват стандартни разтвори на солна киселина, но в някои случаи - сярна, азотна , перхлорна и др. киселини. Стандартни разтвори на тези киселина не могат да се приготвят по пряк начин, тъй като търпят промени. Първоначално се приготвя разтвор с приблизителна концентрация, а стандартизацията се извършва с разтвор на титроустановител като Na_2CO_3 -натриев карбонат, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - натриев тетраборат декахидрат /боракс/ и др. Най-често срещаните в практиката индикатори за ацидиметрията са метилоранж, метилрот и др.

Титрантите в протонометрията **НЕ СА**
първични стадарти!

Титрантите се стандартизират чрез анализ на титроустановител!

ИЗИСКВАНИЯ КЪМ ТИТРОУСТАНОВИТЕЛИТЕ

1. Да са вещества с висок клас на чистота (чза, ра)
2. Да са с известен и ясно определен състав
3. Да са разтворими в избрания разтворител
4. Да са химически стабилни (да не поглъщат вода, да не реагират с въздух и с разтворителя)
5. Да са с висока молекулна маса
6. Да са на достъпна цена

Протолитните взаимодействия отговарят на изискванията, предявявани към реакциите използвани в обемния анализ, по отношение на стехиометрия, бързина, протичане докрай. Свързването на H_3O^+ и OH^- в разтвор се извършва за време от порядъка на 10^{-11} сек. При титруване на определен протолит /киселина или основа/ в зависимост от стойността на K_a (K_b), винаги могат да се подберат подходящ титрант и среда, за да протече реакцията докрай. Що се отнася до определянето на ЕП, най-голямо приложение в този дял на обемния анализ намират визуалните методи, основани на използването на **киселинно-основни индикатори** – вещества, които променят

цвета си при достигане на определена стойност на протонната активност. Използват се и някои физикохимични методи – потенциометрични методи за анализ.

КИСЕЛИННО-ОСНОВНИ ИНДИКАТОРИ

При киселинно-основни взаимодействия, изходните вещества и продуктите обикновено са безцветни

За наблюдение хода на реакцията при титруване се използват два подхода:

- рН-метър, потопен в разтвора на пробата.
- Индикатори, които променят цвета си в зависимост от рН на разтвор на пробата.

Действие на индикаторите. Индикаторен експонент и интервал на превръщане

Киселинно-основния индикатор е разтворимо органично съединение, което във воден разтвор се

отнася като слаб протолит – **киселина** или **основа**, чийто цвят се различава от този на съответната спрегната основа или киселина, във воден разтвор съществува равновесието:



като киселината HIn и спрегнатата ѝ основа In⁻ се различават по оцветяване. В кисела среда преобладава формата – **HIn, т.е. кисела форма** на индикатора, а в основна среда - **In⁻ т.е. основната форма** на индикатора, пример фенолфталеин.

Ако индикаторът е слаба основа, във воден разтвор той участва в равновесния процес:

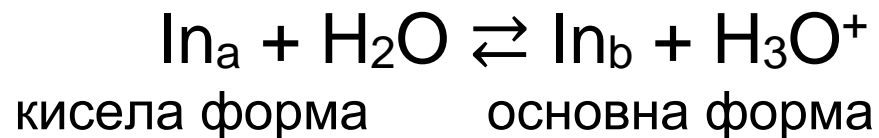


и следователно в този случай киселинната форма ще

бъде HIn^+ , а основната In , пример метилоранж.

Индикатори, на които само една от двете форми е оцветена, се наричат **едноцветни индикатори** за разлика от **двухцветните**, при които и двете форми са обагрени, но в различен цвят. Основни изискване към индикаторите е те да бъдат интензивно оцветени така, че дори при много ниски концентрации от порядъка на **10^{-4} ÷ 10^{-5}M** да багрят достатъчно отчетливо титрувания разтвор. Това изискване се налага от факта, че индикаторите са протолити, за чието превръщане от една форма в друга се консумира известно количество основа или киселина от разтвора, което трябва да е минимално, за да не се отрази съществено върху резултатите.

Общ вид на равновесията:



Равновесната константа на този процес се нарича константа на индикатора, която представена като концентрационна константа, има вида:

$$K_{In} = \frac{[\text{In}_b][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{In}_a]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{In} \frac{[\text{In}_a]}{[\text{In}_b]}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{In} + \lg \frac{[\text{In}_b]}{[\text{In}_a]}$$

Ако индикаторът е двуцветен, може да се счита, че в преходния момент, когато цветът на разтвора се променя, двете форми се намират в еднакви количества, т.е. $[In_a] = [In_b]$ или

$$[H_3O^+] = K_{In}$$

от къде след логаритмуване се получава

$$pH = pK_{In}$$

pK_{In} – индикаторен експонент!

когато $[H_3O^+] \gg K_{In}$ в разтвора преобладава **киселата форма на индикатора**, а при $[H_3O^+] \ll K_{In}$, преобладава **основната форма**.

Тъй като различните индикатори се отличават по сила като протолити, т.е. имат различна стойност на pK_{In} следва, че те ще променят цвета си при различни стойности на рН.

Промяната в цвета на индикатора, зависи от неговата протолитна константа и се наблюдава при: $pH = pK_{In}$

Човешкото око не е в състояние да улови всяка промяна в концентрациите на цветните форми и на тяхното съотношение. Установено е, че ако се смесят две различно обогрени вещества с приблизително еднакъв интензитет на оцветяване, окото престава да различава присъствието на единия компонент, когато

концентрацията на другия стане около 10 пъти по-голяма.

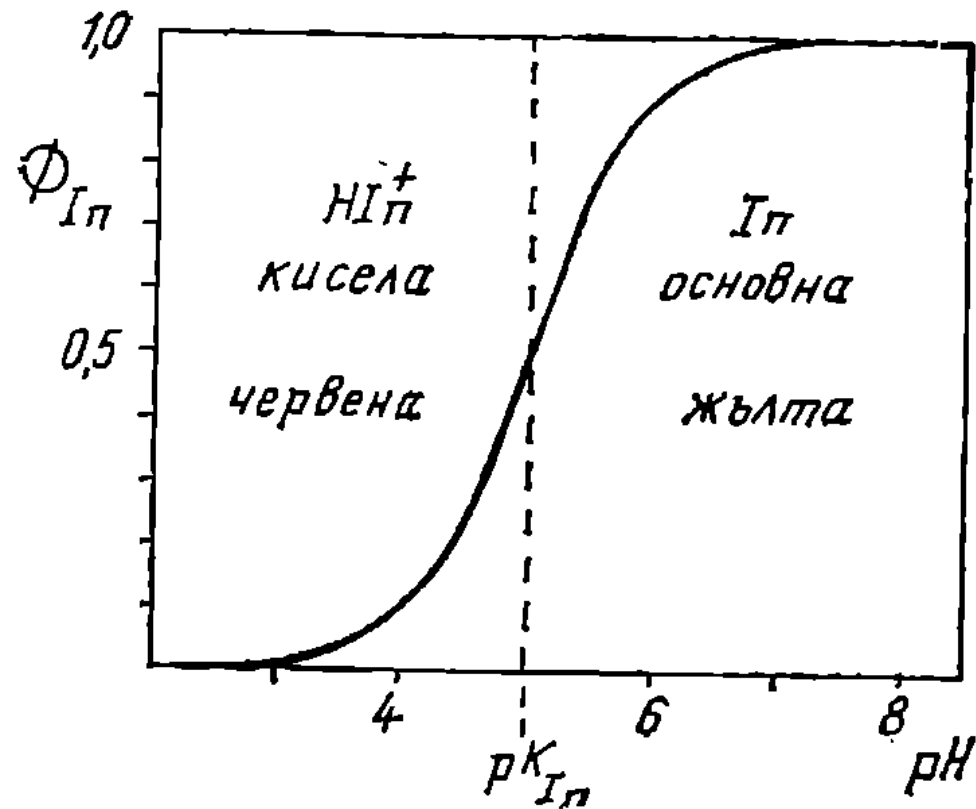
$$[In_a]:[In_b] = 1:10 - 10:1$$

при титруването рН на разтвора се променя, съответно се променя и съотношението между двете цветни форми.

Промяната в цвета на индикатора ще започне да е забележим от:

$$pH = pK_{In} + \lg \frac{1}{10} \quad \text{до} \quad pH = pK_{In} + \lg \frac{10}{1}$$

Следователно цветната промяна се наблюдава в интервала:
 $pH = pK_{In} \pm 1$



Този интервал е от около **две pH-единици** – **интервал на превръщане** на съответния индикатор. Най-ясна е цветна промяна около индикаторния експонент.

Експонент на титруването, $pT - pH$, при което приключва титруването.

- pT е стойност от pH -интервала на превръщане, при която става рязка промяна в цвета на индикатора.
- Най-често $pT \neq pK_{In}$ (когато $[In_a] = [In_b]$)

Влияние оказват: дали индикаторът е едноцветен или двуцветен; цветовете на индикатора; техния интензитет;





- **pT на двуцветните индикатори не зависи от тяхната концентрация, тъй като зависи от отношението на 2-те цветни форми, In_a/In_b**
- **pT на едноцветните индикатори зависи от тяхната концентрация**

ХАРАКТЕРНИ СВОЙСТВА НА НЯКОИ ПО-ЧЕСТО ИЗПОЛЗУВАНИ ИНДИКАТОРИ

Название	pK_{In}	Интервал на превръщане	pT	Цвят	
				кисела форма	основна форма
Тимолово синьо	1,6	1,2— 2,8	2,0	червен	жълт
Метилово жълто	3,1	2,4— 4,0	3,0	червен	жълт
Метилоранж	3,5	3,2— 4,4	4,0	червен	жълт
Бромкрезолово зелено	4,9	3,9— 5,4	4,5	жълт	син
Метилово червено	5,0	4,2— 6,2	5,5	червен	жълт
Бромкрезол пурпур	6,4	5,2— 6,8	6,0	жълт	виолетов
Бромтимолово синьо	7,1	6,0— 7,6	7,0	жълт	син
Фенолово червено	8,0	6,8— 8,2	7,5	жълт	червен
Тимолово синьо	9,0	8,0— 9,2	8,5	жълт	син
Фенолфталеин	8,7	8,0— 9,8	9,0	безцветен	розовочервен
Тимолфталеин	9,2	9,0—10,5	10,0	безцветен	син
Ализариново жълто	10,07	10,1—12,0	11,0	жълт	виолетов

Интервали на превръщане на някои индикатори

pH range for color change

	2	4	6	8	10
Methyl orange		Red 3.1 	Yellow 4.4		
Methyl red		Red 4.2 	Yellow 6.2		
Bromthymol blue			Yellow 6.0 	Blue 7.6	
Phenolphthalein			Colorless 8.0		Pink 9.8

Смесени индикатори. Универсални индикатори.

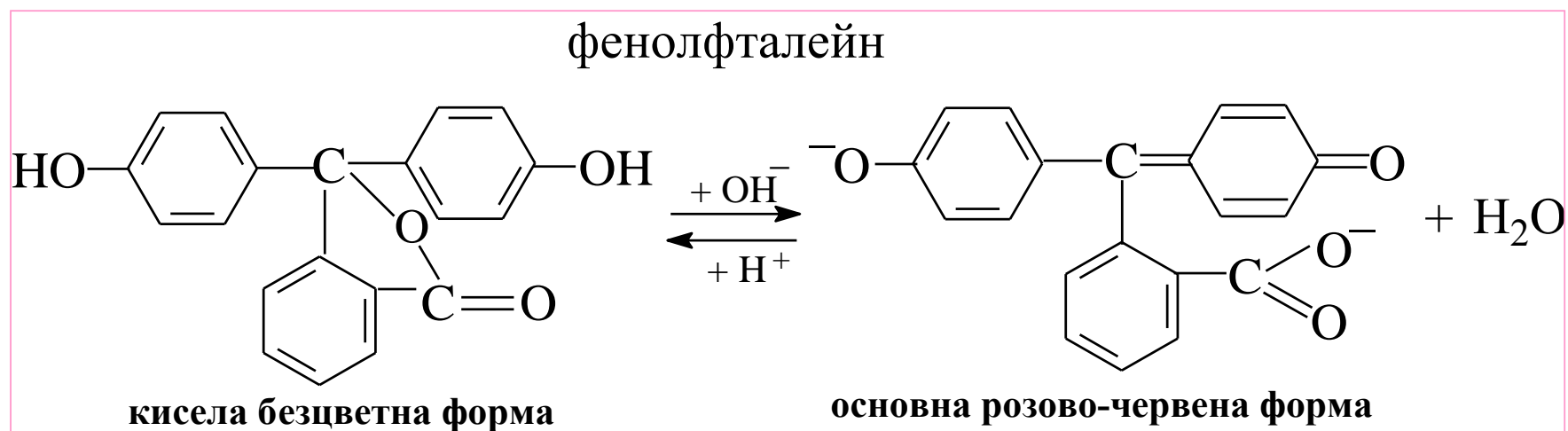
Тъй като добрите за окото цветни приходи на индикаторите не са особено много, този недостатък може да се преодолее, ако към разтвора се добави някакво инертно багрило, чийто цвят се сумира с този на цветните форми на индикатора и превръща цветния преход в преход между допълнителни цвята, пример метилова червено /червено-жълто/ с допълнително багрило метилово синьо, прехода вече е червено-виолетово-зелено. Освен багрило може да се използват и два индикатора с допълващи се по подходящ начин цветове.

При смесване на индикатори с подходящи по цвят форми и експоненти на титруване може да се получи смес, която изменя непрекъснато цвета си при промяна

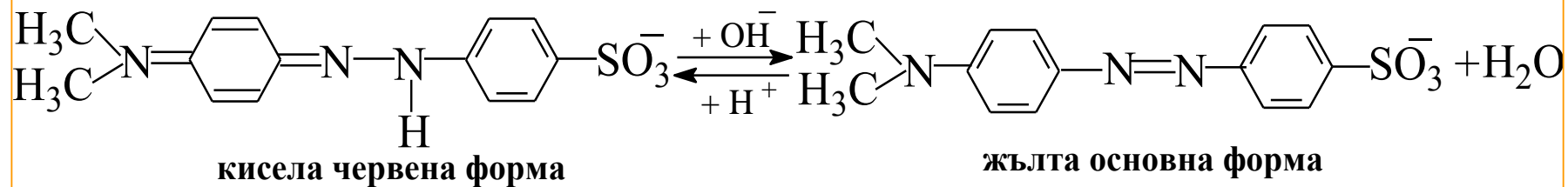
на рН и която следователно може да се използва за определяне на рН в цялата област на стойности 1-14. Наричат се *универсални индикатори* – прилагат се за приблизително определяне на рН на разтвора, но не се прилагат в титриметричния анализ.



Причина за промяна на цвета на индикатора – приемането или отдаването на протони, води до съществена промяна на структурата, оттам и на цвета.

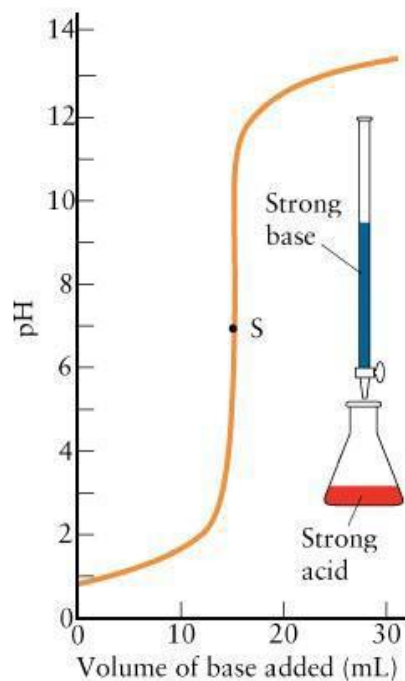


метилоранж



КРИВИ НА ТИТРУВАНЕ В ПРОТОНОМЕТРИЯТА И ИЗПОЛВАНЕТО ИМ ПРИ ИЗБОР НА ИНДИКАТОР

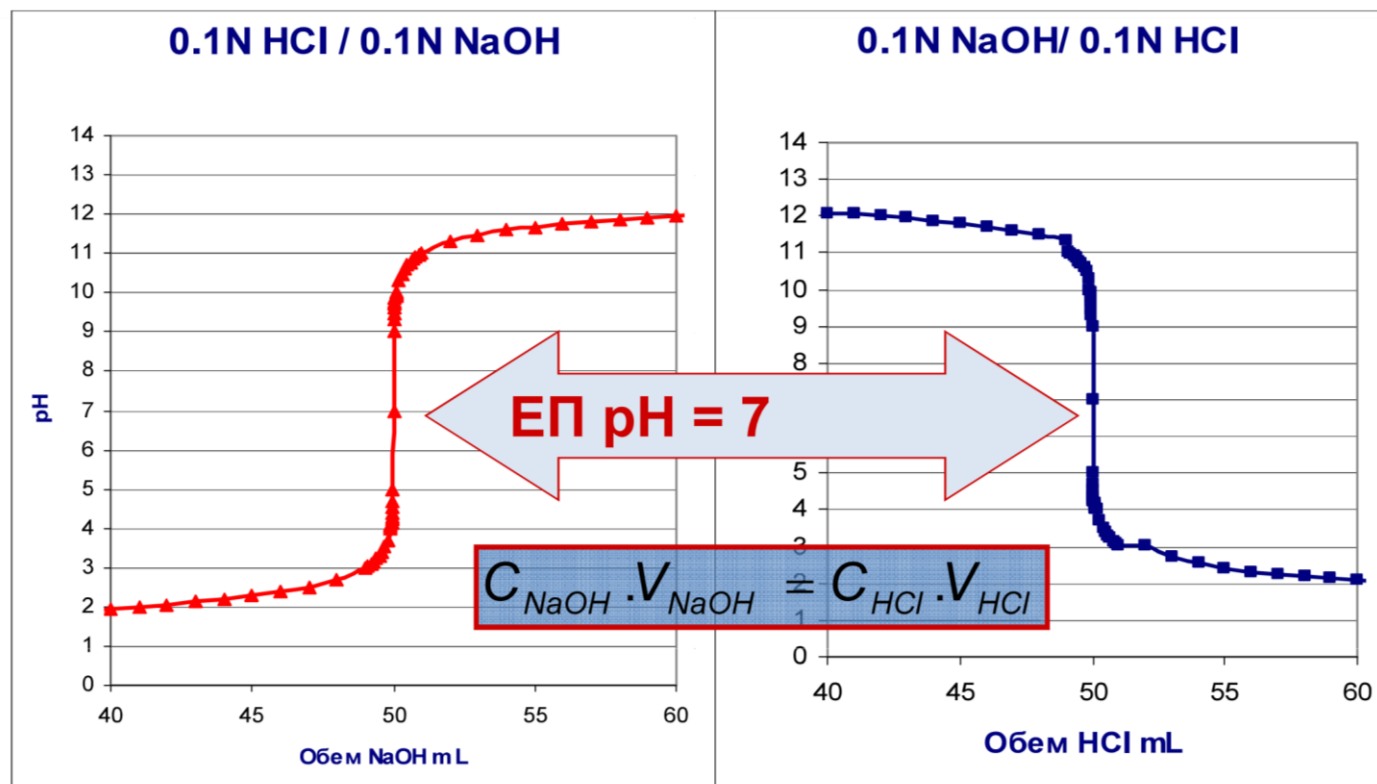
При киселинно-основното титруване, в хода на реакцията се променя рН на пробата. Титрувалните криви изразяват промяната на рН, като функция от добавения обем на титранта!



При титруване на воден разтвор на силен протолит /киселина или основа/ с друг силен протолит /основа или киселина/ ЕП на реакцията съвпада с неутралния пункт /рН=7/.



Реакцията протича бързо, докрай и завършва при $\text{pH}=7$



1. Преди ЕП рН <7 и зависи само от концентрацията на нереагиралата HCl - $C_x(\text{HCl})$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

2. В ЕП рН =7

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

3. След ЕП рН >7 и зависи само от концентрацията на добавената в излишък NaOH и от разреждането

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

Еквивалентната част от титрувалната крива е в интервала **3.5 < pH < 10.5**

Следователно могат да се използват като индикатори – метилово червено ($pT=5.5$), бромкрезол пурпур ($pT=6.0$), фенолово червено ($pT=7.0$), тимолово синьо ($pT=8.5$), фенолфталеин ($pT=9.0$) и други индикатори чиито експонент на титруване лежи в този интервал.

Всеки индикатор, променящ цвета си в този интервал ще обуславя систематична индикаторна грешка $< 0,1\%$

Промяна в ТК на при разреждане на силна киселина, титрувана със силна основа

При разреждане на проба и титрант с **1 порядък**, еквивалентната част на кривата **се скъсява симетрично с 2 рН единици**

0.1N HCl/0.1N NaOH

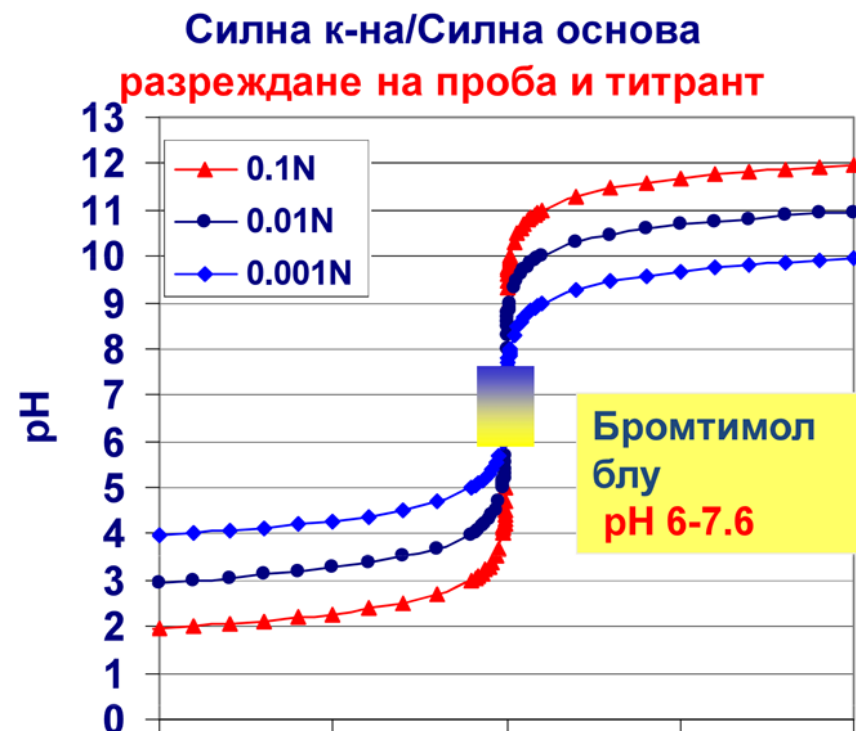
3.5 < pH < 10.5

0.01N HCl/0.01N NaOH

4.5 < pH < 9.5

0.001N HCl/0.001N NaOH

5.5 < pH < 8.5

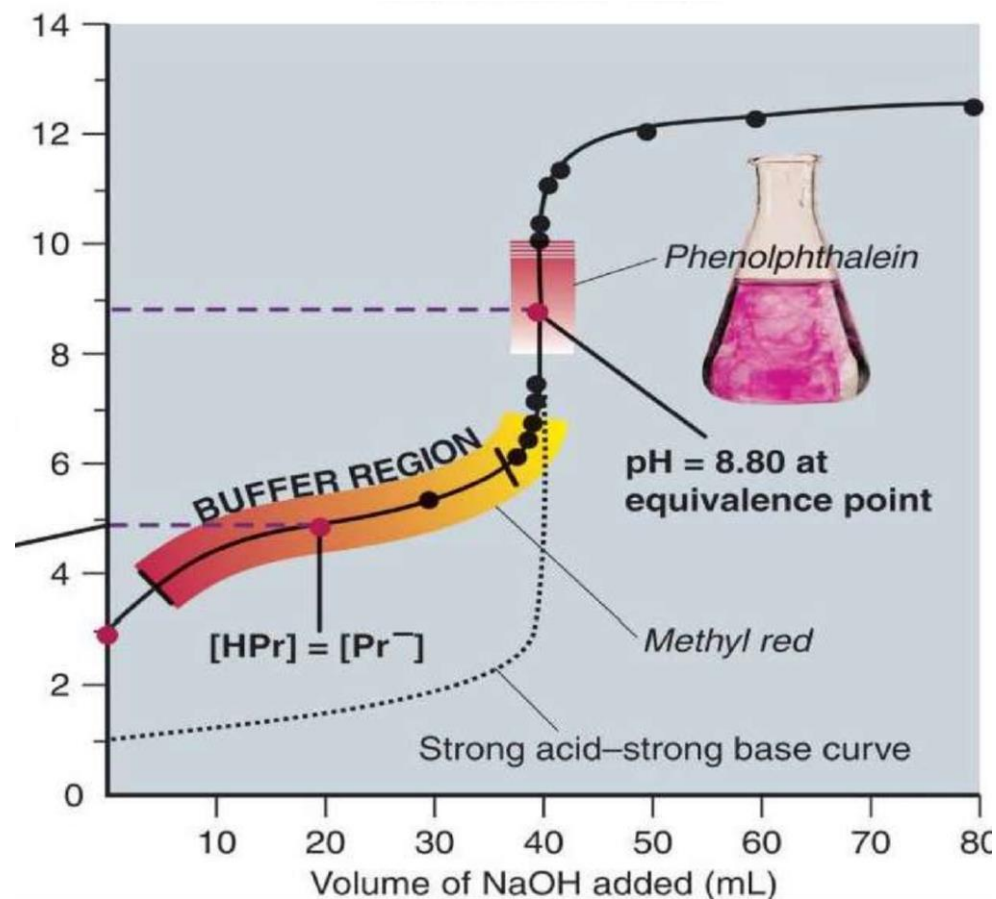
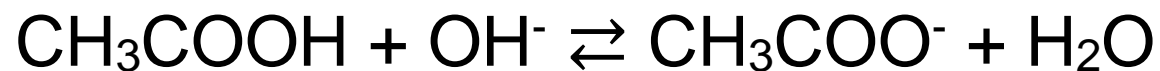


Еквивалентната част на ТК трябва да остане в интервал **възможно > 2 рН единици** за да е възможна визуално отчитане на края на титруване с индикатор с приемлива точност.

При титруване на воден разтвор на **слаб протолит** **със силен протолит**

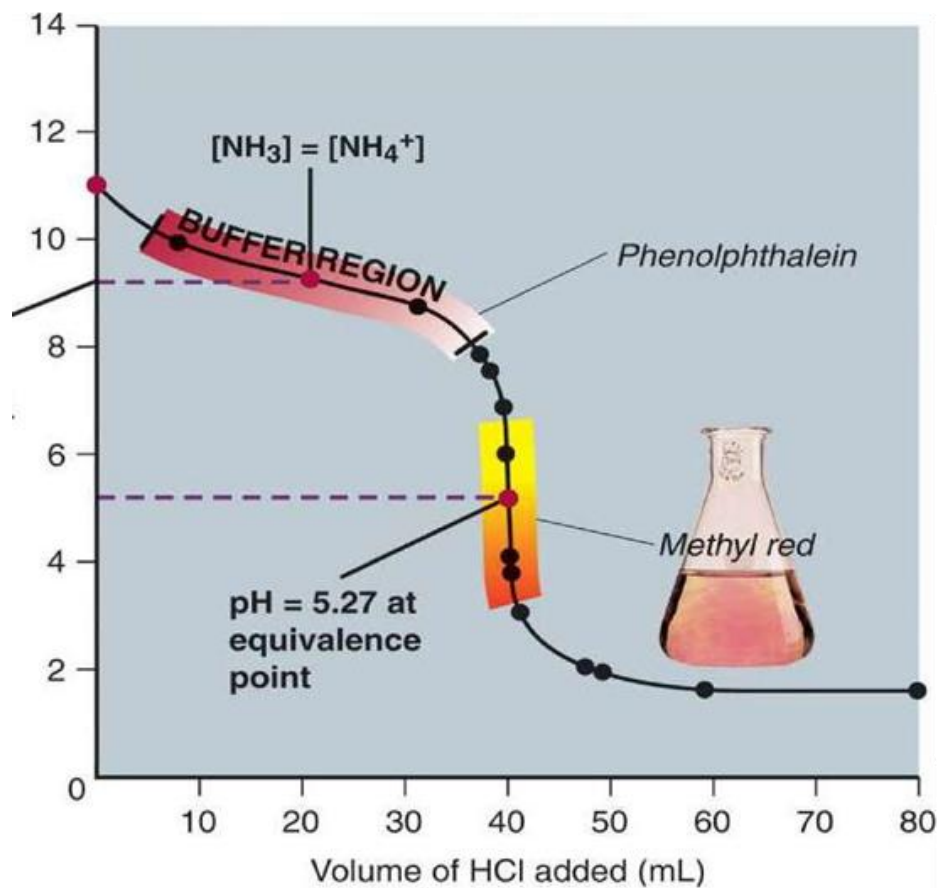
pH на разтвора в ЕП не съвпада с неутралния пункт / $pH \neq 7$ /. На пръв поглед би могло да се предполага, че установяване на ЕП при определено титруване ще може да се използва само индикатор, чийто индикаторен експонент или още по-добре, чийто експонент на титруване отговаря точно на стойността на pH в ЕП на титруване. В редица случаи напълно успешно могат да се използват и индикатори, чиито стойности на pK_{In} се отличават значително от pH в ЕП.

Нека разгледаме пример – титруване на слаба киселина със силна основа: CH_3COOH с NaOH .



1. В началото на ТК се образува буфер, който се разрушава в началото на ЕЧ на кривата
2. ЕЧ на ТК е по-тясна от ЕЧ на ТК на силни киселини със силни основи
3. ЕП е разположен в основната област

Аналогични са разглежданията и за титруване на слаба основа със силна киселина, например NH_3 с HCl .

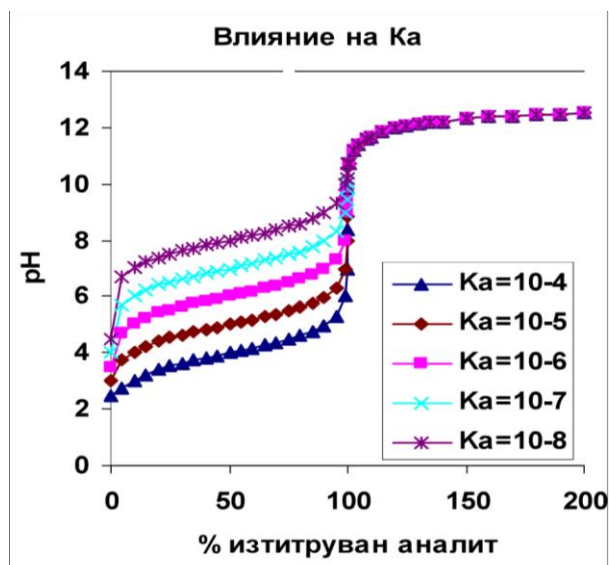


- В началото на ТК също се образува буфер, който е основен
- ЕЧ на ТК е тясна
- ЕП е разположен в киселата област

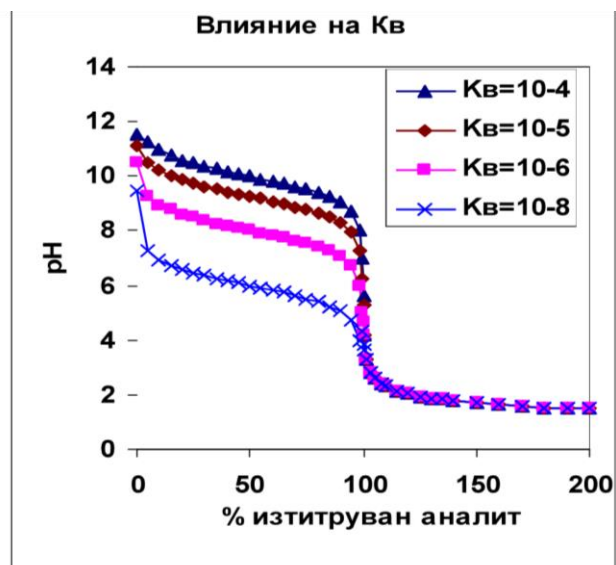
Влияние на силата на анализираниите протолити върху ТК

ЕП се измества

За слаби киселини
към $pH > 7$



За слаби основи към
 $pH < 7$

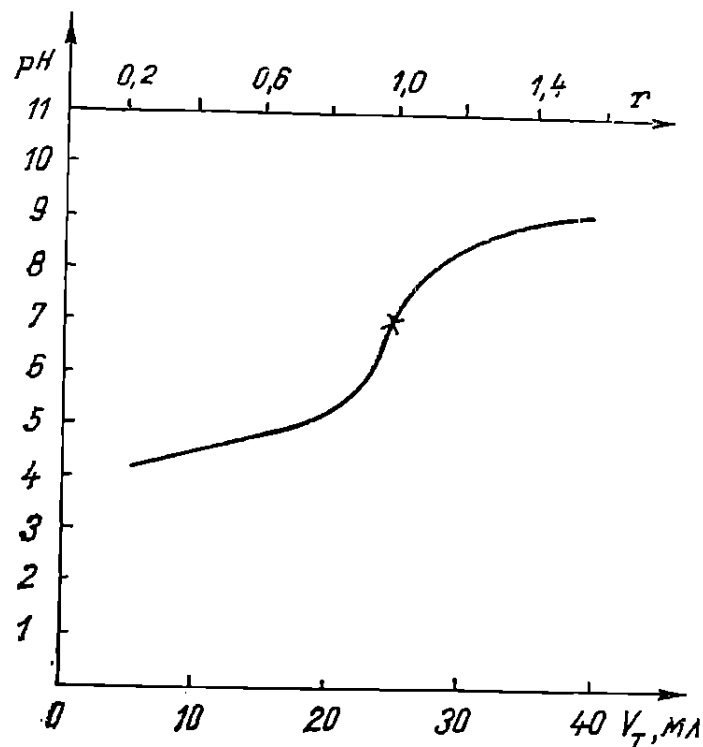


Във водни разтвори **НЕ МОГАТ** да се титруват **МНОГО СЛАБИ** киселини и основи

Ограничително
условие:

$$K_a \cdot C_{\text{титрант}} > 10^{-8}$$

Титруване на слаби протолити със слаби протолити обикновено е невъзможно, тъй като еквивалентна част на титрувалната крива практически липса. Титруването е възможно само ако производението от



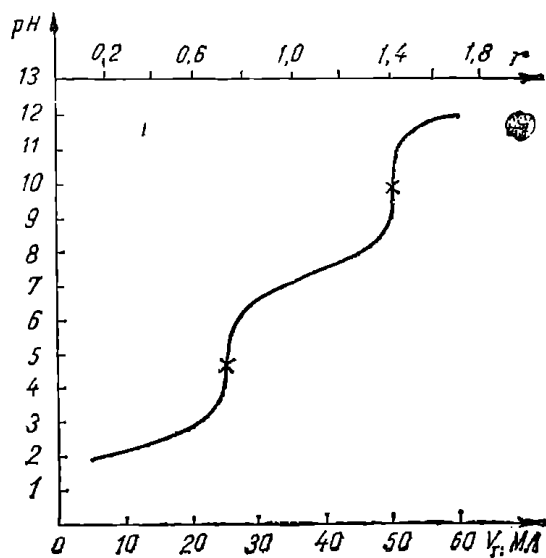
протолизните константи на двата протолита е по голямо от 10^{-8} - условие които трудно се осъществява – $K_a \cdot K_b \geq 10^{-8}$

Титруване на полипротонни киселини

Титруването на полипротонни киселини със силни основи може да протече в един или няколко етапа с получаване на един или няколко ЕП в зависимост от броя на протоните е съответните степенни киселинни константи $K_{a(n)}$. При двуосновните киселини H_2B , за да се получат два отчетливи ЕП с добре оформени еквивалентни части в кривите на титруване, е необходимо да са спазени следните условия:

1. Стойностите на $K_{a(1)}$ и $K_{a(2)}$ да са достатъчно големи ($K_a C_{HA} > 1 \cdot 10^{-8}$)

2. Двете константи да се различават в достатъчна степен една от друга - в противен случай титруването на втория протон от киселината ще започне, преди да е завършило титруването на първия, и няма да бъдат наблюдавани два ЕП.



25,00 мл 0,1000 М H_3PO_4 с
0,1000 М NaOH

Триосновните киселини обикновено не могат да се титруват с три еквивалентни части в титрувалната крива, тъй като най-често $K_{a(3)}$ е с толкова малка стойност, че не се спазва условието $K_{a3}C_{HA} > 1 \cdot 10^{-8}$

ТИТРУВАНЕ В НЕВОДНА СРЕДА

Принцип на метода. Протолити, които във вода са много слаби ($K_{pr} < 1 \cdot 10^{-8}$) не могат да се титруват във воден разтвор. Причината е, че дори ако титранта е силна киселина, равновесната константа K на процеса е малка величина и не се спазва условието $K \geq 1 \cdot 10^3$ и еквивалентна част на титрувалната крива практически липса.

Това ограничение на титруване на слаби протолити може да се преодолее, ако водата се замени с друг разтворител.

Често при киселинно-основните титрувания в неводна среда се прилагат електрохимични методи за установяване на ЕП, но в този раздел на протонометрията намират приложение и индикаторите. Тяхното действие в неводна среда почива на същия принцип, както при титруването във водни разтвори. Така индикаторът HIn, действащ като слаба киселина в разтворителя SH преминава частично в основна форма In⁻ обагрен в друг цвят.



Възможности на метода. Неводното титруване, позволява титриметрично определяне на вещества, които във водни разтвори се отнасят като много слаби протолити – киселини или основи. Тук спадат множество соли на карбонови киселини, аминокиселини, алкохоли, феноли, амини и др. Това прави метода много подходящ при анализ на фармацевтични съединения и препарати, при определяне на вещества които се разлагат във водни разтвори, и др.