*Кислотно-основное титрование и индикаторы.* Кислотно-основное титрование относится к титриметрическим методам анализа, где в качестве аналитической реакции используются реакции нейтрализации. В отличие от окислительно-восстановительных реакций в реакциях нейтрализации не происходит переноса электронов между участниками реакции, а происходит только обмен ионами между реагентами. Поэтому реакции нейтрализации иногда называют реакциями ионного обмена.

Поскольку в процессе кислотно-основного титрования измеряется количество кислоты (концентрация Н+-ионов) иногда этот метод называется протолитометрия (измерение количества протонов). Другие названия метода – *ацидиметрия* (от англ. acide – кислота), *алкалиметрия* (от англ. aikaline – щелочь). Всё это одно и то же, т. е. речь идёт об измерении [H+] или [OH-], которые принято выражать как рН и рОН (см. гл. II).

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта к титруемому веществу или от титруемого вещества к титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью и протекают строго стехиометрически. В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl, H2SO4 и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)2 и т. д.) той же концентрации.

*рН индикаторы.* Наибольшее распространение в практике водного титриметрического анализа получили *цветные индикаторы*, окраска которых зависит от рН раствора. Первым индикатором, использованным для этой цели, был лакмус, который получали из растительного сырья.

В конце XIX в. практике титриметрического анализа стали применять *синтетические индикаторы*: сначала фенолфталеин, а затем азокрасители и другие соединения. Использование синтетических индикаторов позволило существенно повысить точность титриметрических методов анализа, так как растительные экстракты, представляющие собой смесь различных природных веществ имели ограниченную устойчивость и не всегда давали воспроизводимые результаты. Из растительных экстрактов до настоящего времени сохранили определённое значение лишь лакмус и куркума.

Изменение цвета индикатора с изменением рН раствора общеизвестно: метиловый оранжевый в килой среде имеет красную окраску, а в щелочной – жёлтую.

По химической природе кислотно-основные индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, частично диссоциирующими в растворе:

|  |  |
| --- | --- |
| HInd = H+ + Ind- | (4.1) |

По теории ионных окрасок Оствальда недиссоциированные молекулы индикатора HInd и аниона Ind- имеют разную окраску. Изменение цвета индикатора при изменении рН эта теория связывает со сдвигом равновесия диссоциации (4.1). С увеличением концентрации ионов водорода равновесие (4.1) сдвигается влево и раствор приобретает окраску HInd, при уменьшении кислотности возрастает концентрация Ind- и окраска раствора изменяется. Если одна из форм индикатора (HInd или Ind-) бесцветна, индикатор называют одноцветным в отличие от двухцветных, у которых окрашены обе формы. У одноцветных индикаторов (например, фенолфталеина) при изменении рН происходит обесцвечивание раствора или появление окраски.

Равновесие (4.1) подчиняется закону действующих масс и количественно характеризуется константой диссоциации индикатора :

|  |
| --- |
| . |

Рассмотрим с этой точки зрения один из наиболее широко применяемых индикаторов – метиловый оранжевый. Кислая форма HInd у него имеет красный цвет, а щелочная Ind- – жёлтый. Концентрационная константа диссоциации индикатора может быть записана в виде

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4.2) |

Придадим уравнению (4.2) вид

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4.3) |

Соотношение (4.3) показывает, что с увеличением концентрации ионов водорода дробь [Ind-]/[HInd] будет уменьшаться и интенсивность жёлтой окраски поэтому также будет уменьшаться; если кислотность раствора снижать, то отношение [Ind-]/[HInd] будет расти и интенсивность жёлтой окраски будет увеличиваться. При логарифмировании уравнение (4.3) переходит в

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4.4) |

Глаз человека способен установить появление окрашенных частиц, если их содержание будет примерно в 10 раз или более превышать концентрацию других окрашенных частиц в растворе. Это означает применительно к уравнению (4.4), что если отношение [Ind]/[HInd] будет близко к 1/10 и меньше, то цвет раствора будет восприниматься как цвет индикаторной формы HInd. В интервале отношений [Ind-]/[HInd] ≥ 10 до [Ind-]/[HInd] ≤ 0,1 наблюдается промежуточная окраска индикатора. Уравнение (4.4) связывает интервал концентрационного отношения [Ind-]/[HInd] от 10 до 0,1 с интервалом рН, в котором происходит изменение цвета индикатора.

|  |
| --- |
| Интервал рН, в котором индикатор изменяет свою окраску, называют интервалом перехода индикатора. |

Чтобы его найти, подставим предельные значения отношения

[Ind-]/[HInd], равные 10 и 0,1, в уравнение (4.4):

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4.5) |

Формула (4.5) показывает, что интервал перехода индикатора составляет примерно две единицы рН. Область рН, в которой находится интервал перехода индикатора, определяется р*К*HInd. Если рН < 7, интервал перехода находится в кислой области, если рН > 7 – в щелочной. Соотношение (4.5) является приближённым, так как оно не учитывает спектральную чувствительность глаза и разницу в интенсивности окраски кислой и щелочной форм индикатора. У метилового оранжевого р*К*HInd = 3,46. Из формулы (4.5) следует, что изменение цвета метилового оранжевого будет происходить в области рН от 2,46 до 4,46: экспериментально наблюдаемый интервал перехода этого индикатора лежит в области рН 3,1 – 4,4. У индикаторов, являющихся многоосновными кислотами, наблюдается несколько интервалов перехода. Например, у двухосновного тимолового синего и , поэтому он имеет два интервала перехода. Первый интервал лежит в кислой области (ΔрН 1,2 – 2.8), а второй – в щелочной (ΔрН 8,0 – 9,6).

Изменение цвета индикатора связано с существенным изменением его молекулярной структуры. В соответствии с *хромофорной теорией* окраска соединения связана с наличием в его молекуле, так называемых *хромофорных* групп, к которым относятся

|  |
| --- |
|  |

и т. д., и *ауксохромных*, которые в присутствии хромофорных также влияют на окраску. Присоединение или отщепление протона по этой теории вызывает перестройку молекулы индикатора, в результате которой появляются новые или исчезают существовавшие ранее хромофорные группы и таким образом происходит изменение цвета индикатора. Структурные изменения в растворах метилового оранжевого при изменении рН можно представить схемой:

|  |
| --- |
|  |

В воде, нейтральном и щелочном растворе метиловый оранжевый имеет жёлтую окраску (форма Ind-), при подкислении структура молекулы изменяется и индикатор приобретает красную окраску (форма Hind).

Другим широко применяемым индикатором в методах кислотно-основного титрования является фенолфталеин, структурные изменения в молекуле которого также связаны с изменением рН. Упрощённая схема этих изменений имеет вид

|  |
| --- |
|  |

В кислых и нейтральных растворах фенолфталеин бесцветен (HInd), в щелочной среде он приобретает красный цвет (форма Ind-).

В качестве кислотно-основных индикаторов используются многие другие группы соединений: сульфофталеины (тимоловый синий и др.), трифенилметановые красители (метиловый фиолетовый и др.).

Смешением нескольких индикаторов получают так называемый *универсальный индикатор*, непрерывно изменяющий свою окраску в широком интервале рН и пригодный для приближённого определения рН в этом интервале.

В качестве кислотно-основных индикаторов могут быть также слабые органические основания. Если В – молекула такого индикатора, то его взаимодействие с протоном будет описываться схемой

|  |  |
| --- | --- |
| В + Н+ = ВН+ | (4.6) |

Процесс (4.6) характеризуется константой протонирования: *К*Пр

|  |
| --- |
| . |

Частицы В и ВН+ имеют разную окраску. Для индикатора-основания сохраняются в силе все те соображения, которые были высказаны ранее об индикаторе-кислоте относительно интервала перехода и других свойствах и характеристиках.

Существенное влияние на константу диссоциации индикатора, его интервал перехода, область рН перехода, спектральные и другие свойства индикатора оказывают многие внешние факторы: температура, присутствие нейтральных электролитов, неводных растворителей, коллоидов ит.д. Наличие в растворе индикатора так называемых посторонних нейтральных электролитов вызывает солевой эффект. Уравнение (4.7) показывает, что чем выше заряд ионизированных форм индикатора (HIndz+ или Indz-), тем заметнее будет солевой эффект, вызывающий обычно уменьшение числового значения р*К*HInd, т. е. увеличение концентрационной константы диссоциации индикатора, и, как следствие смещение интервала перехода. У биполярных

|  |  |
| --- | --- |
| , | (4.7) |

здесь *К*0 – константа равновесия в отсутствии электролита, *А* – величина, вычисляемая теоретически, Δν – разность сумм стехиометрических коэффициентов правой и левой части уравнения, *z*2 – разница квадратов зарядов правой и левой части химического уравнения и *I* – ионная сила.

цвиттер-ионов этот эффект сравнительно невелик. Изменение окраски индикатора часто связывают со сдвигом равновесия диссоциации индикатора, хотя в действительности введение электролита увеличивает диссоциацию не только индикатора, но и слабой кислоты, находящейся в растворе. Наличие нейтральных солей в растворе часто вызывает уменьшение интенсивности окраски индикатора.