

## Лекция №24

### Тема:

# КИСЛОТНО- ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

# Ограничение возможностей методов титрования в водных растворах:

1. Невозможность титрования слабых кислот и оснований ( $pK_a > 7$ )
2. Невозможность отдельного титрования смеси кислот или оснований, если  $\Delta pK_a < 4$
3. Невозможность совместного определения сильных кислот или сильных оснований ( на кривой титрования наблюдается только один скачок)
4. Незначительная растворимость в воде многих веществ и невозможность титрования их в водных растворах.

# СУЩНОСТЬ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

1. Средой служит неводный растворитель с минимальным содержанием воды:  
ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, диоксан, кислоты (уксусная, муравьиная), уксусный ангидрид, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин, спирты (метанол, изопропанол, трет. бутиловый спирт) этилендиамин и др.
2. Окончание титрования фиксируют либо визуальным индикаторным методом, либо потенциометрически.

# СУЩНОСТЬ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

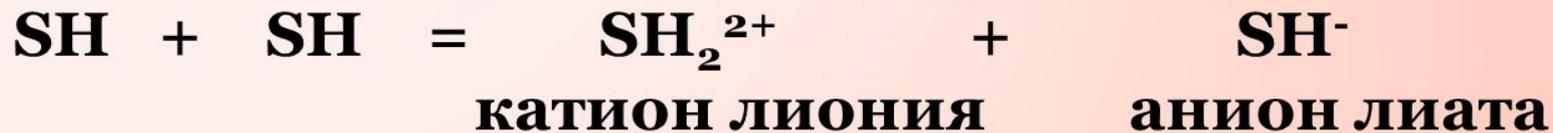
3. Возможность определения многих органических веществ, не растворимых в воде, но хорошо растворимых в органических растворителях
4. Возможность отдельного титрования и определения смесей кислот или оснований при применении растворителей, изменяющих силу кислот или оснований (смесь хлороводородной  $\text{HCl}$  и хлорной  $\text{HClO}_4$  кислот)





# АМФИПРОТНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ (амфотерные) -

*подвергаются автопротолизу*



Равновесие *автопротолиза* – химическое равновесие

Константа равновесия процесса автопротолиза может быть представлена в виде:

$$K_c = \frac{[\text{SH}_2^{2+}][\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2},$$

$$K_c \cdot [\text{SH}]^2 = [\text{SH}_2^{2+}][\text{S}^-]$$

Вводя обозначение  $K_{SH} = K_c \cdot [\text{SH}]^2$ , получаем

$$K_{SH} = [\text{SH}_2^{2+}][\text{S}^-]$$

**$K_{SH}$  – константа автопротолиза или ионное произведение**

Для водных растворов **ионное произведение** (или **константа автопротолиза**) воды и обозначается

$$K_{H_2O} \text{ или } K_W.$$

При температуре 25°C (298 K) ионное произведение воды  $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$

$$K_W = [H^+][OH^-]; [H^+][OH^-] = 10^{-14}; \quad \lg[H^+][OH^-] = \lg 10^{-14}$$

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$$

$$-\lg[H^+] = \text{pH (водородный показатель),}$$

$$-\lg[OH^-] = \text{pOH (гидроксильный показатель);}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

*Для чистой воды при комнатной температуре  $\text{pH} = -\lg[H^+] = 7$*

*Для неводных растворителей вводят величину  $\text{pSH}_2^+ = -\lg [SH_2^+]$*

*Иногда ее также условно обозначают символом  $\text{pH} = \text{pSH}_2^+ = -\lg [SH_2^+]$*

**Константы автопротолиза** для разных амфипротных растворителей *неодинаковы и не совпадают с ионным произведением воды*

*Условные* величины  $pH$ , соответствующие чистому растворителю (точка нейтральности среды в данном растворителе)

$$pH = pK_{сн} / 2$$

**неодинаковы для разных растворителей и воды**

<b>растворитель</b>	<b><math>pK_{сн}</math></b>	<b><math>pH = pK_{сн} / 2</math></b>
вода	14,00	7
серная кислоты	3,62	1,81
уксусная кислота	14,44	7,22
метанол	16,7	8,35
этанол	19,1	9,55
ацетон	25,9	12,45
аммиак (-50°C)	32,52	16,26

# ПРОТОГЕННЫЕ(кислотные) РАСТВОРИТЕЛИ

Обладают протоно-донорными свойствами, способны отдавать протоны растворенному веществу (безводные серная, муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты, жидкий фтористый водород  $\text{H}_2\text{F}_2$ )

**Повышают силу растворенных в них оснований, понижают силу растворенных в них кислот**

В водных растворах: хлороводородная, бромоводородная, хлорная, азотная кислоты – сильные, в «ледяной» уксусной кислоте – слабые кислоты.

# **ПРОТОГЕННЫЕ(кислотные) РАСТВОРИТЕЛИ**

*Оказывают нивелирующее действие на растворенные в них основания*

В водных растворах: гидроксид натрия – сильное основание, аммиак – слабое основание, в безводной серной кислоте – оба основания сильные

# ПРОТОФИЛЬНЫЕ (основные) РАСТВОРИТЕЛИ

Обладают протоно-акцепторными свойствами, способны принимать протоны от растворенных в них веществ (жидкий аммиак, амины, формамид, пиридин, этилендиамин, диметилформамид).

**Понижают силу растворенных оснований, повышают силу растворенных в них кислот**

Уксусная кислота в водном растворе – слабая, в жидком аммиаке – сильная кислота

# **ПРОТОФИЛЬНЫЕ (основные) РАСТВОРИТЕЛИ**

**Оказывают нивелирующее действие на растворенные в них кислоты**

В водных растворах: хлороводородная и хлорная кислоты – сильные, уксусная кислота – слабая, в жидком аммиаке все эти кислоты – сильные

# НЕЙТРАЛЬНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Обладают примерно одинаковой способностью **принимать протоны** от растворенных в них веществ и **отдавать протоны** растворенным в них веществам: метанол, этанол, изопропанол, ацетон, метилэтилкетон, диоксан, нитрометан, диметилсульфоксид, ацетонитрил

# Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей

**Нивелирующее действие растворителя – выравнивание силы растворенных в них протолитов.**

*Нивелирующее действие оказывают протопфильные растворители на силу растворенных в них кислот (в жидком аммиаке и растворе этилендиамина хлороводородная, бромоводородная, хлорная и уксусная кислоты – сильные)*

*Нивелирующее действие оказывают протогенные растворители на силу растворенных в них оснований (в водных растворах: гидроксид натрия – сильное основание, аммиак – слабое основание, в безводной серной кислоте – оба основания сильные)*

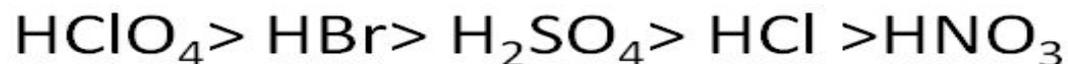
## Дифференцирующее действие растворителей

Проявляется в *увеличении различий в силе растворенных в нем протолитов* (используют для *раздельного титрования смесей кислот или оснований*).

### ПРИМЕР

В водном растворе хлорная и хлороводородная кислоты – сильные; в безводной уксусной кислоте возможно их *раздельное титрование*: для  $\text{HClO}_4$   $K_a = 10^{-4}$ , для  $\text{HCl}$   $K_a = 10^{-7}$

В безводной уксусной кислоте сила неорганических кислот ↓ в следующей последовательности:



# Влияние диэлектрической проницаемости растворителя

- Чем больше величина диэлектрической проницаемости растворителя тем меньше сила электростатического притяжения между катионом и анионом растворенного вещества.
- Следовательно, для повышения силы слабого протолита следует выбирать растворитель с большей величиной диэлектрической проницаемости.
- Примечание: простая корреляция между диэлектрической проницаемостью и константой диссоциации наблюдается не всегда.

# Факторы, определяющие выбор протолитического растворителя

1. Константа автопротолиза  $K_{SH}$  должна быть как можно меньше. *Чем меньше  $K_{SH}$ , тем выше полнота титрования.*

2. Необходимо учитывать кислотно-основные свойства растворителей.

*Для титрования оснований следует использовать протогенные растворители, для титрования кислот – протофильные.*

3. Предпочтительнее применять растворители с высокой диэлектрической проницаемостью.

## **Факторы, определяющие выбор протолитического растворителя**

4. Определяемое вещество должно хорошо растворяться в данном растворителе.
5. Для отдельного титрования смеси определяемых веществ следует подбирать растворители с дифференцирующим действием.
6. Растворитель не должен вступать в побочные реакции.
7. Растворители должны быть доступными и малотоксичными.

# Индикаторы метода

	Основная	Нейтральная	кислая
Кристаллический фиолетовый	фиолетовый	Голубовато-зеленый	Желтовато-зеленый
Орацетовый голубой	голубой	фиолетовый	розовый
$\alpha$ -нафтолбензин	Голубой или голубовато-зеленый	оранжевый	Темно-зеленый
Quinalidin красный	пурпурный	-	Почти бесцветный

## Влияние температура на количественное определение

Большинство неводных растворителей обладают большим коэффициентом расширения по сравнению с водой. Это может приводить к небольшим различиям в температуре, которые в свою очередь могут повлечь существенные ошибки в количественном определении.

Таким образом, целесообразно проводить стандартизацию титранта и количественное определение при одинаковой температуре. Если это невозможно, используют формулу для корректировки объема титранта

$$V_c = V [1 + 0.001 (t_1 + t_2)]$$

Где:

$V_c$ - исправленный объем титранта;

$V$ -измеренный объем титранта;

$t_1$ - температура, при которой титрант был стандартизован;

$t_2$ - температура, при которой проводилось титрование.

# ТИТРАНТЫ МЕТОДА

## **Титрование оснований в кислых растворителях**

(муравьиная, уксусная кислоты, уксусный ангидрид):

*титрант* - раствор хлорной кислоты в безводной уксусной кислоте.

## **Титрование кислот в основных растворителях**

(дифенилформамид, *n*-бутиламин, пиридин, этилендиамин):

*титранты* – растворы гидроксида натрия, калия, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, метилата натрия, лития в метаноле или в смеси метанола с бензолом, метилата натрия в смеси метанола с толуолом.

Титрование проводят в закрытых сосудах, в атмосфере азота.

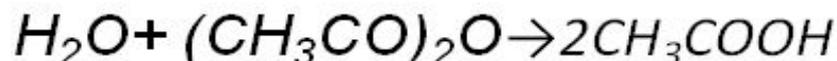
# Использование хлорной кислоты в качестве титранта метода неводного титрования

## Приготовление 0,1N раствора хлорной кислоты

8,5 мл хлорной кислоты (70-72%) постепенно  
смешивают с 900 мл

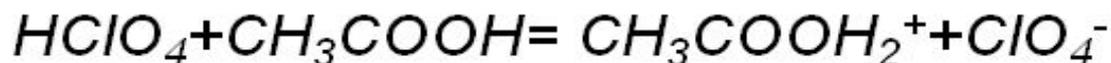
ЛУК+ 30 мл уксусного ангидрида и доводят до 1л ЛУК-  
той.

*Уксусный ангидрид реагирует с водой содержащейся в  
хлорной кислоте (30%) и следами воды в ЛУК, таким  
образом получают практически безводный раствор.*



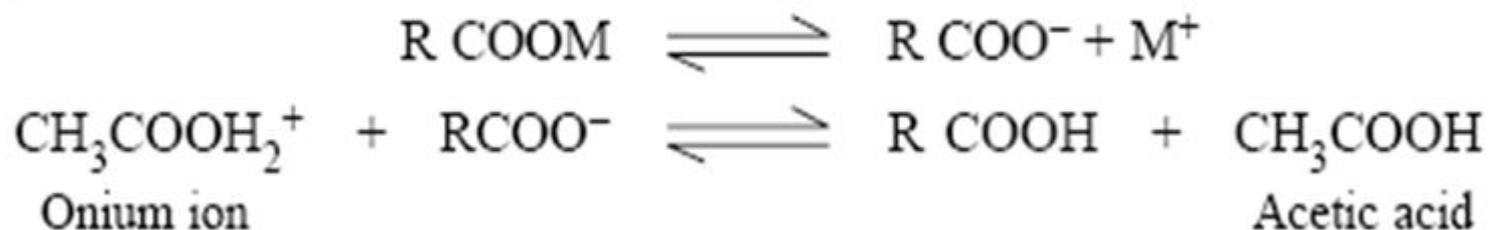
*Реакция экзотермическая и протекает во времени (40-45  
мин)*

*В р-ре хлорной кислоты в ЛУК устанавливается  
равновесие:*



## Стандартизация 0,1N раствора хлорной кислоты

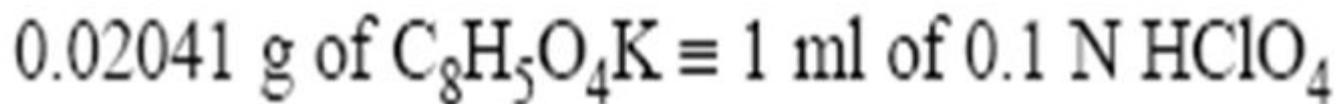
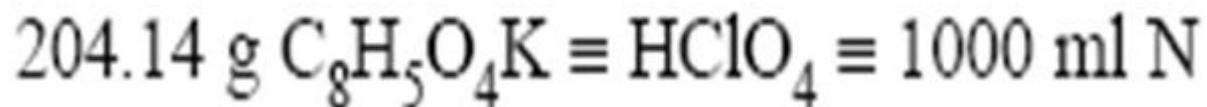
- Соли органических кислот имеющие катион щелочного или щелочноземельного металла ведут себя как основания в р-рах уксусной кислоты



Обычно р-р хлорной кислоты в ЛУК стандартизуют по гидрофталату калия



# Расчеты



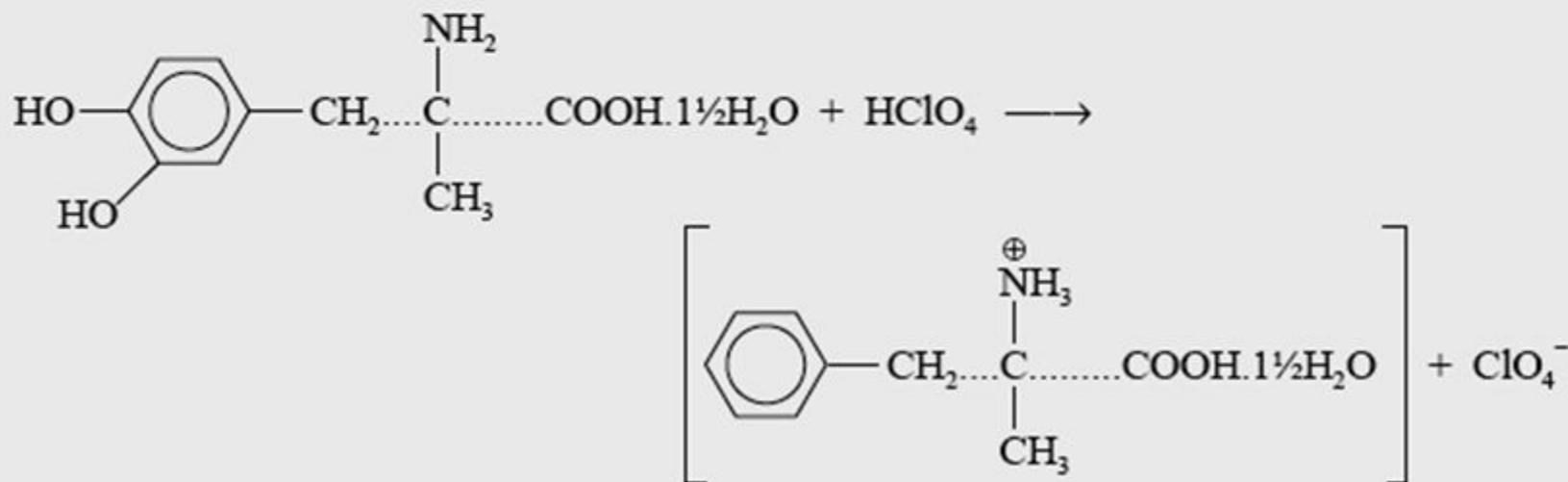
## Ацидиметрия в неводном титровании

А) титрование первичных, вторичных, третичных аминов

$$R.NH_2 + HClO_4 \longrightarrow [R.NH_3]^+ + ClO_4^-$$

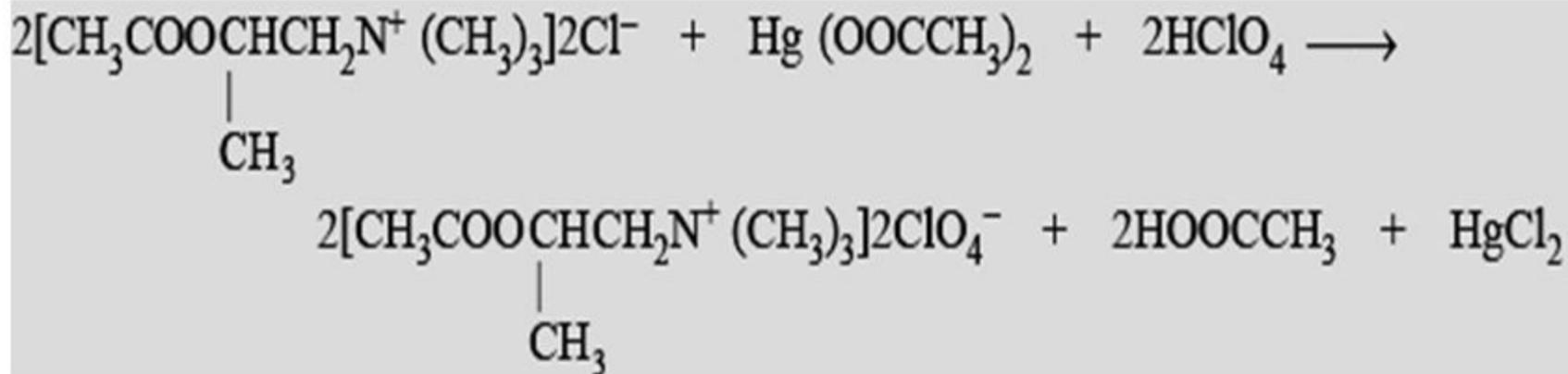
Например: титрование метилдофы.

Навеску субстанции метилдофы предварительно растворяют в смеси муравьиной, уксусной к-ты и диоксана. (инд. Кр. Фиолетовый)



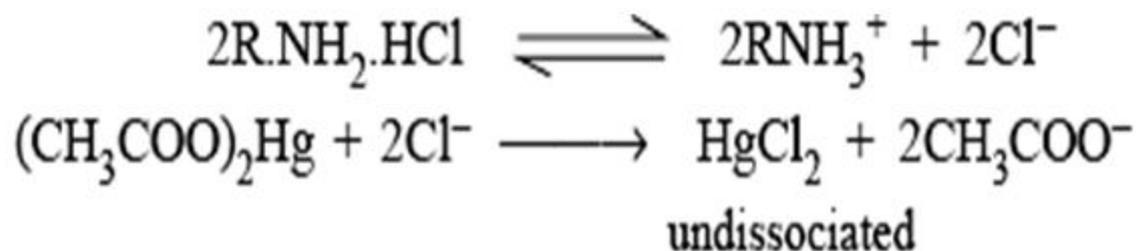
## Пример 2

- Титрование метахолина хлорида.
- Навеску субстанции предварительно растворяют в смеси ЛУК и р-ра ацетата ртути.
- Ацетат ртути добавляют, чтобы предотвратить влияние вытесняемой хлороводородной кислоты, путем формирования недиссоциирующего  $\text{HgCl}_2$ , и сместить равновесие таким образом, чтобы реакция стала количественной.



## Б) титрование гидрохлоридов, гидробромидов орг. Оснований.

Хлориды, бромиды и йодиды слишком слабые основания, они не могут количественно реагировать с уксуснокислым раствором хлорной кислоты. Чтобы преодолеть эту проблему, добавляют ацетат ртути, галогенид ион связывается в  $\text{HgCl}_2$ , выделяется эквивалентное количество ацетат иона, который играет роль сильного основания в уксусной кислоте.



# Алкалиметрия в неводном титровании

- Множество слабокислых в-в может быть эффективно оттитровано с применением подходящего неводного растворителя:
- Ангидриды, слабые кислоты, галогеноводородные кислоты, аминокислоты, енолы (барбитураты), ксантины, сульфонамиды, фенолы, органические соли неорганических кислот.
- Кроме того, например слабую неорг. Борную кислоту, можно титровать используя этилендиамин в кач-ве неводного р-рителя.

# Титранты метода

- Р-ры метилата калия, натрия или лития.

Пример: приготовление р-ра метилата калия 0,1N.

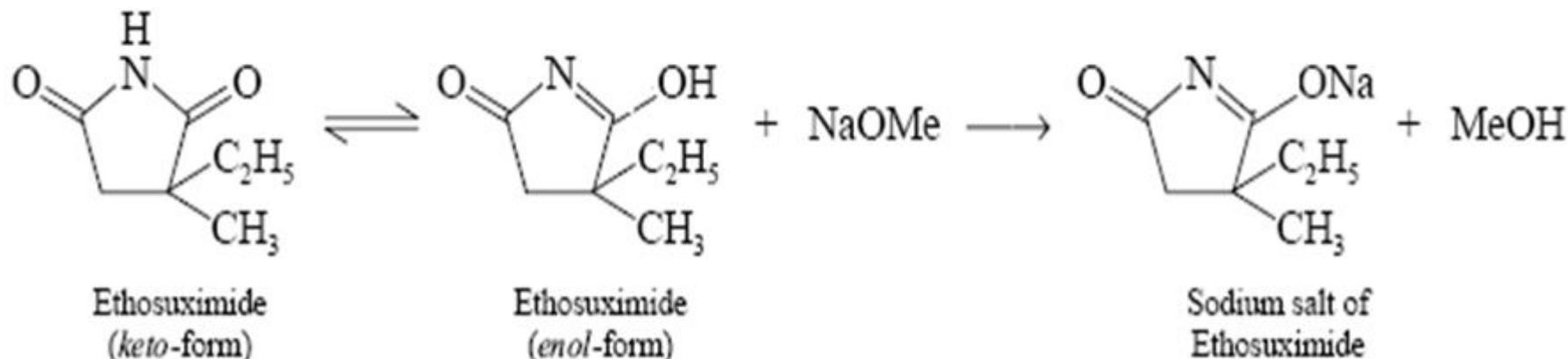
Метанол 40 мл + толуен 50 мл + 4,0 калия.

Стандартизуется по бензойной кислоте в среде ДМФА.

- 0,1N р-р тетрабутиламмония гидрохлорида (толуен-метанольный)

## Пример алкалиметрии в неводном титровании

- Титрование этосукцимида р-ром метилата натрия в среде ДМФА

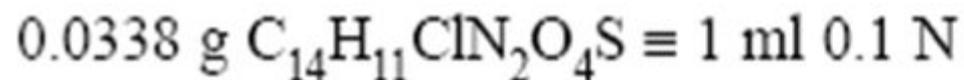
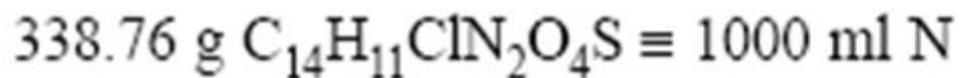
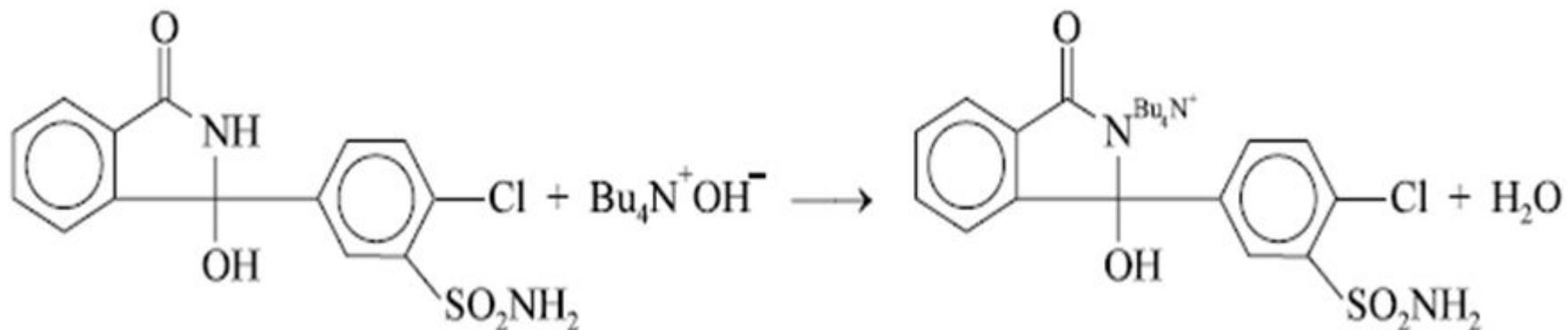


141.17 g  $C_7H_{11}NO_2 \equiv NaOMe \equiv H \equiv 1000 \text{ ml N}$

0.01417 g  $C_7H_{11}NO_2 \equiv 1 \text{ ml } 0.1 \text{ N NaOMe}$

# Пример 2

Титрование хлорталидона в среде пиридина тетрабутиламмония



## Титрование слабого основания сильной кислотой

- для титрования слабых оснований применяют растворители с протонодонорными свойствами (ледяная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ). Если Константа автопротолиза р-рителя низка, а его диэлектрич. проницаемость высока, наблюдается большой скачок титрования.

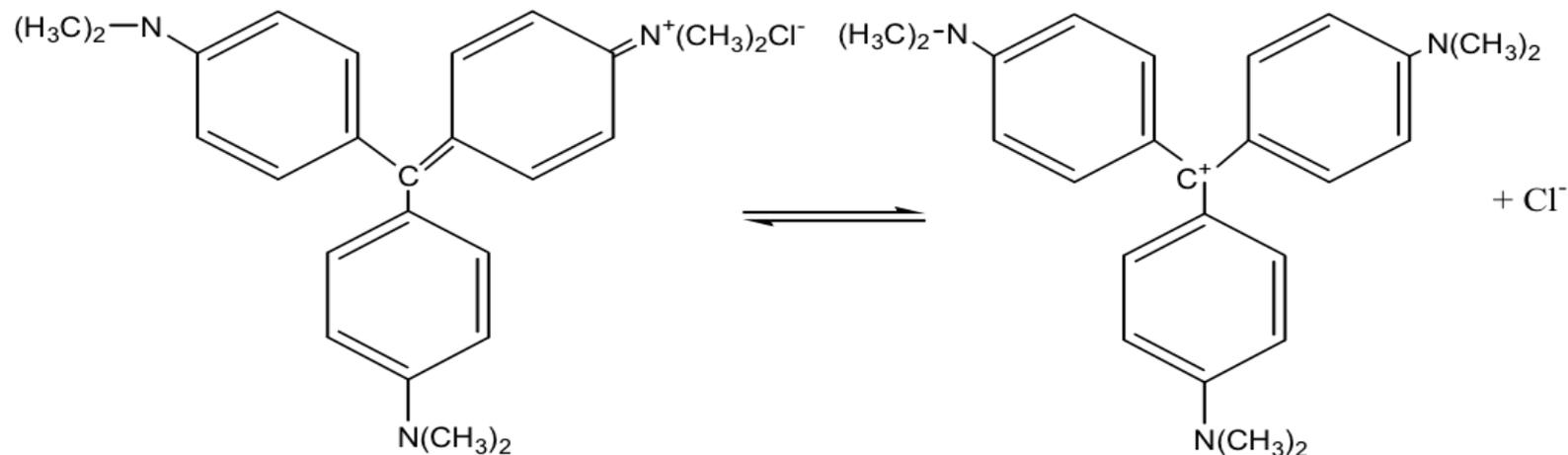
# Титрование слабой кислоты

- Для титрования слабых кислот применяют р-рители с протоноакцепторными свойствами (этилендиамин, ДМФА),
- . Р-рители с более низкой, чем у воды константой автопротолиза ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) используют для титрования заряженных кислот, напр.  $\text{NH}_4^+$ .

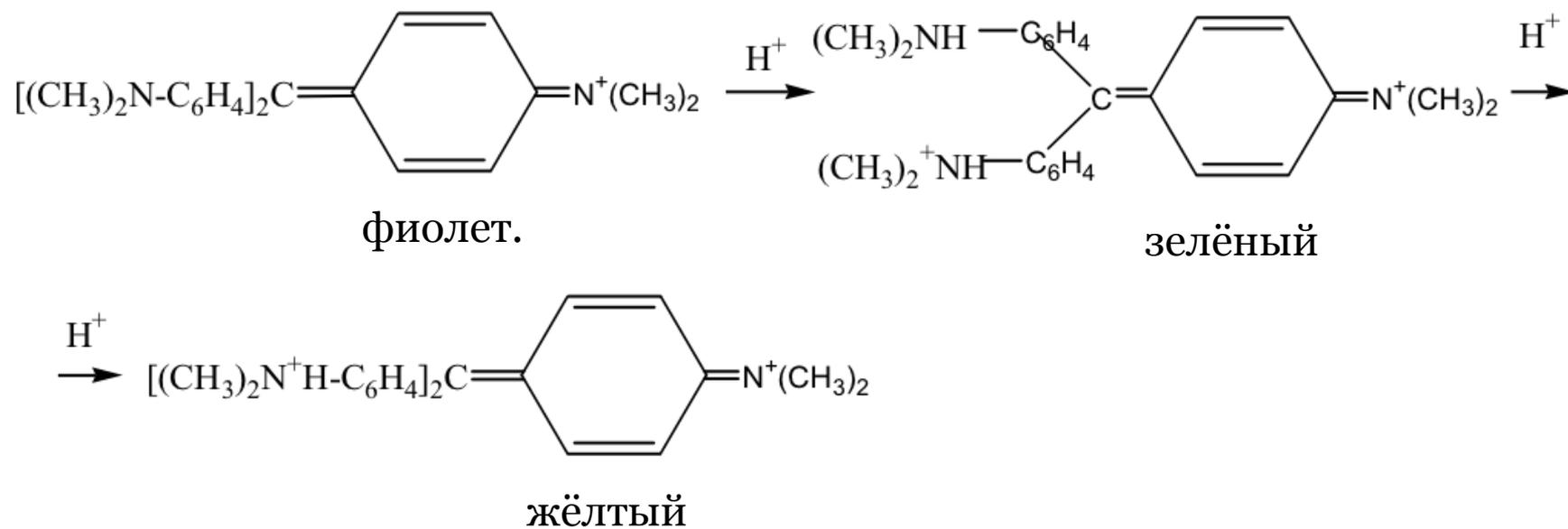
- **Спасибо за  
внимание!**

## Кристаллический фиолетовый (кристаллвиолет)

Кислотно-основный индикатор, трифенилметановый краситель. В растворах существует в двух таутомерных формах, находящихся в равновесии:



При ↑ кислотности изменение окраски:



## Тимоловый синий

