

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

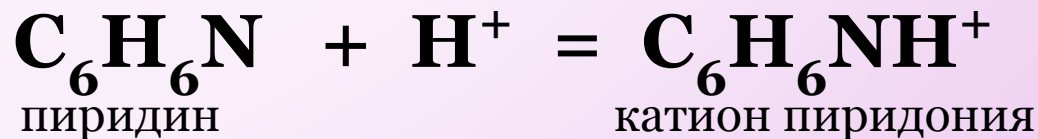
3. Возможность определения многих органических веществ, не растворимых в воде, но хорошо растворимых в органических растворителях
4. Возможность отдельного титрования и определения смесей кислот или оснований при применении растворителей, изменяющих силу кислот или оснований (смесь хлороводородной HCl и хлорной HClO_4 кислот)

РАСТВОРИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НЕВОДНОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ

апротонные и протогенные (протолитические)

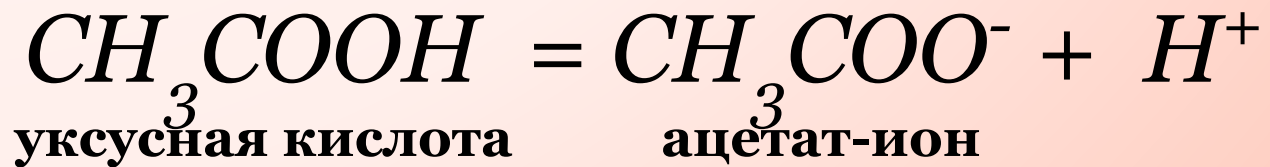
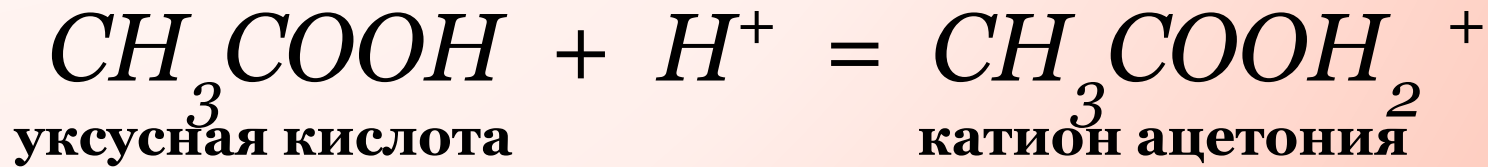
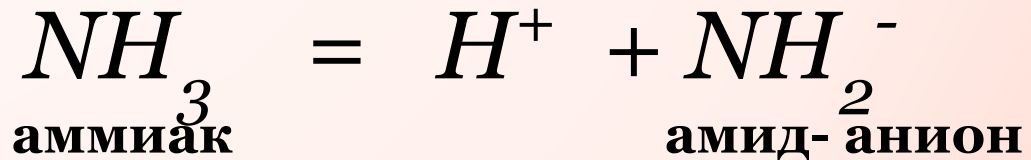
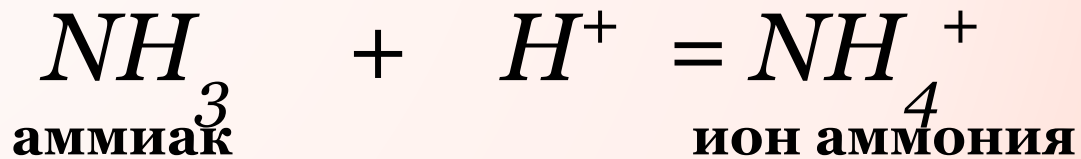
АПРОТОННЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ – не проявляют кислотно-основных свойств, **не отдают и не принимают протоны**: бензол, толуол, гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ.

ПРОТОГЕННЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ – обладают выраженными кислотно-основными свойствами, молекулы подобных растворителей **способны отдавать или присоединять протоны**



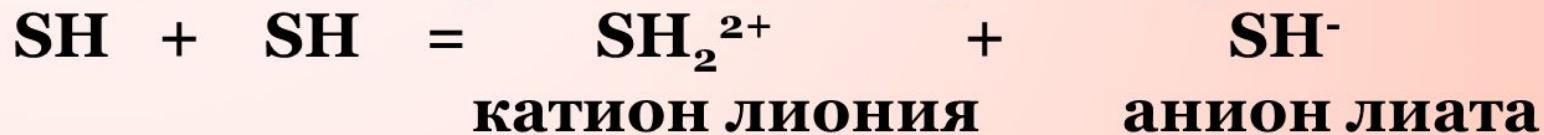
АМФИПРОТНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

молекулы которых способны принимать и отдавать протоны



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

растворитель	$pK_{сн}$	$pH = pK_{сн} / 2$
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 H_2F_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)

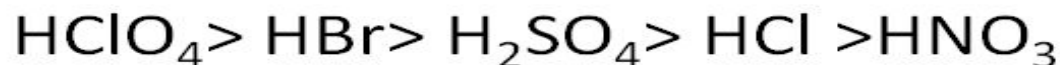
Дифференцирующее действие растворителей

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 HClO_4 $K_a = 10^{-4}$, для 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
α -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.

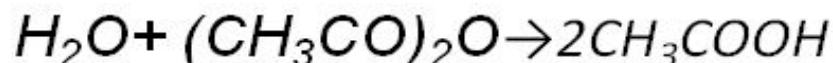
Использование хлорной кислоты в качестве титранта метода неводного титрования

Приготовление 0,1N раствора хлорной кислоты

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

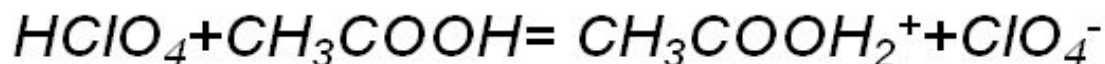
ЛУК+ 30 мл уксусного ангидрида и доводят до 1л ЛУК-
той.

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



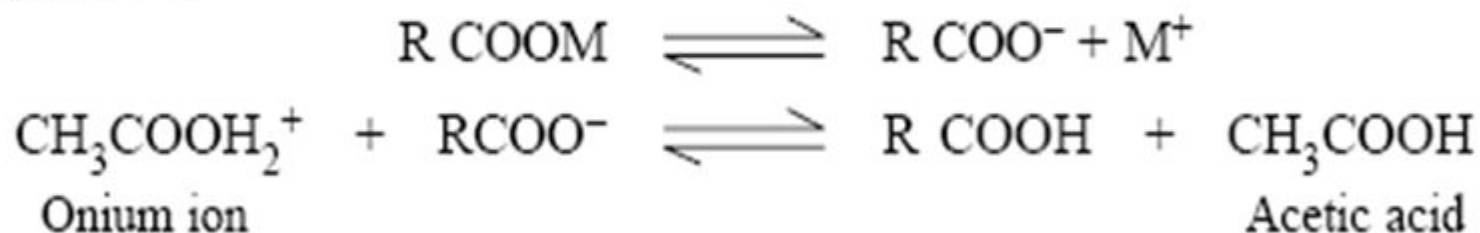
*Реакция экзотермическая и протекает во времени (40-45
мин)*

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

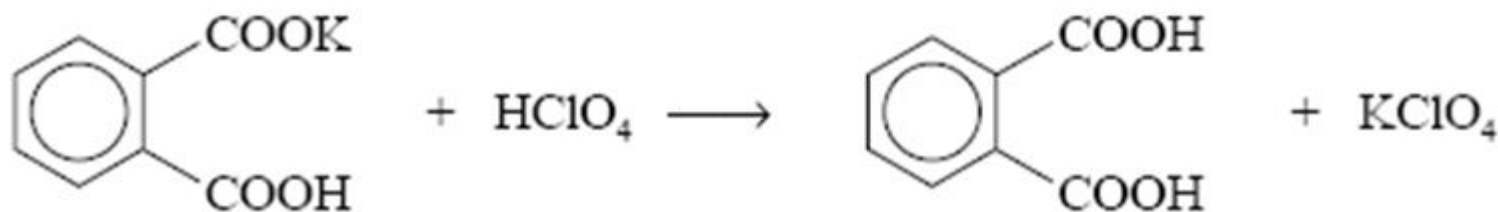


Стандартизация 0,1N раствора хлорной кислоты

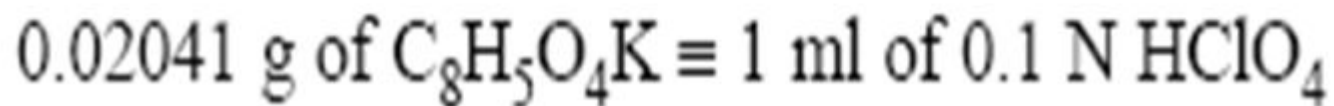
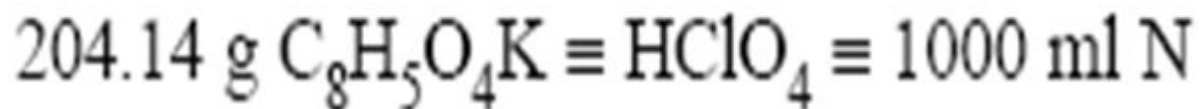
- Соли органических кислот имеющие катион щелочного или щелочноземельного металла ведут себя как основания в р-рах уксусной кислоты



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



Расчеты



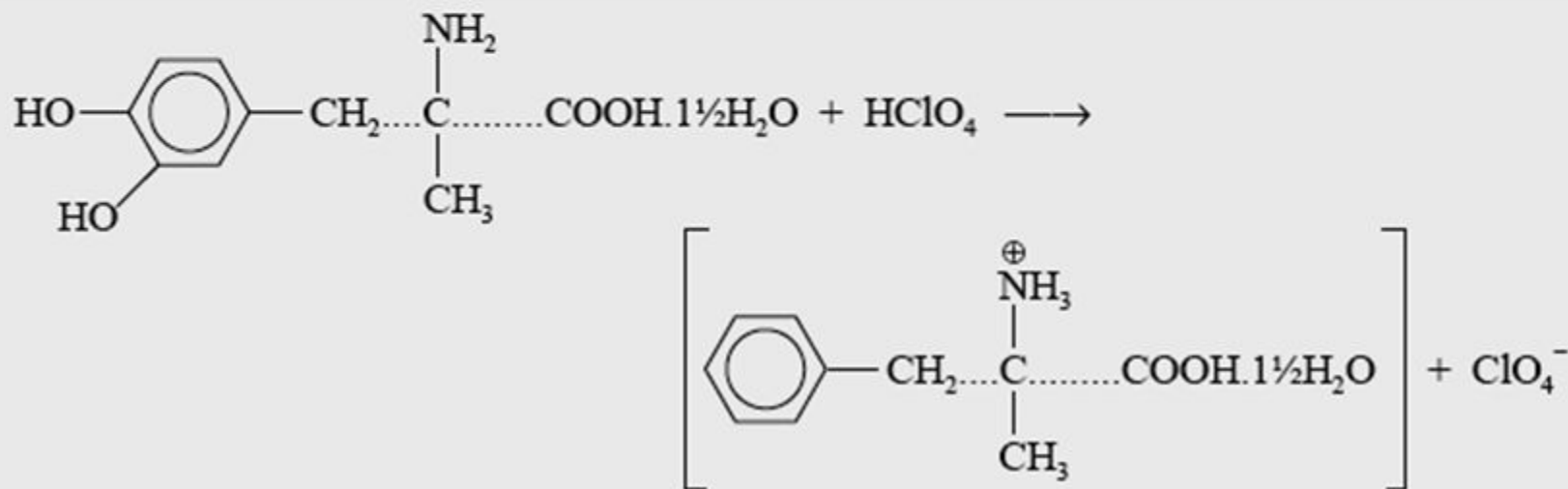
Ацидиметрия в неводном титровании

А) титрование первичных, вторичных, третичных аминов

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

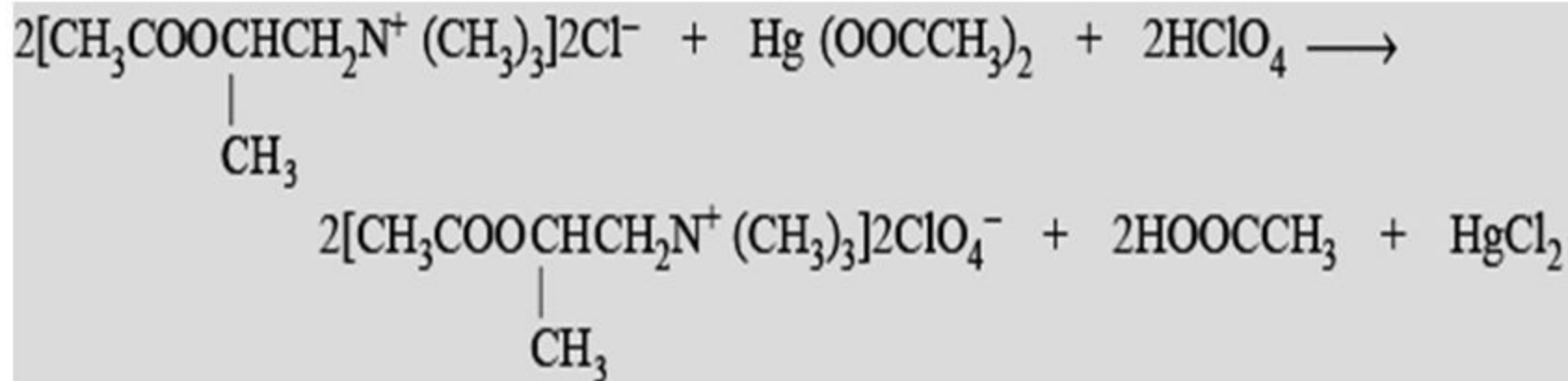
Например: титрование метилдофы.

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



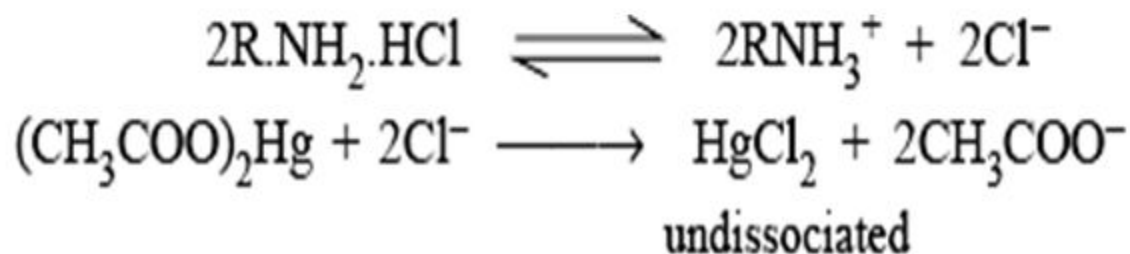
Пример 2

- 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 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 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.

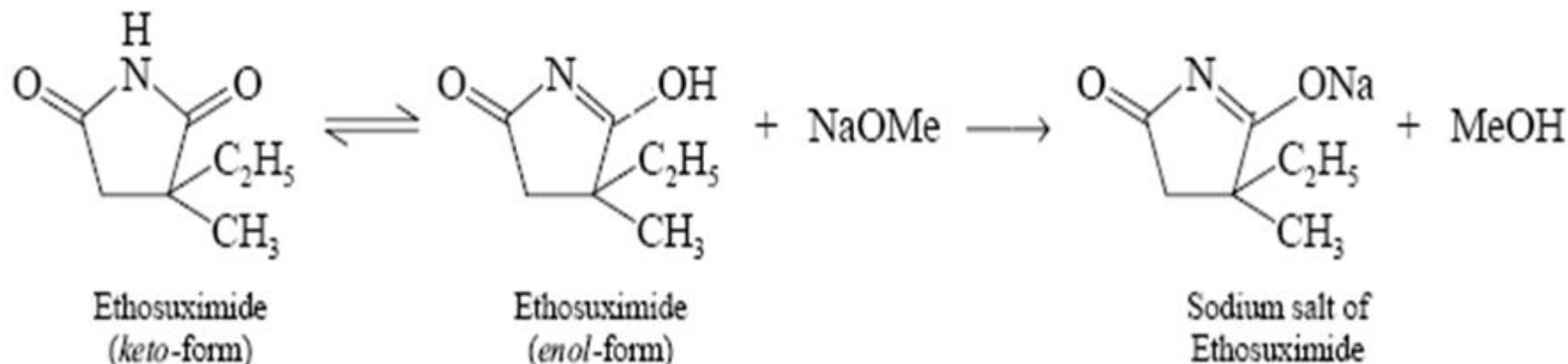
Метанол 40 мл + толуен 50 мл + 4,0 калия.

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

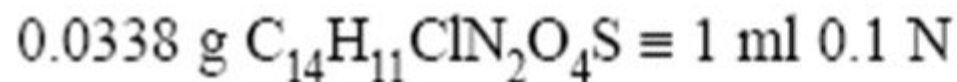
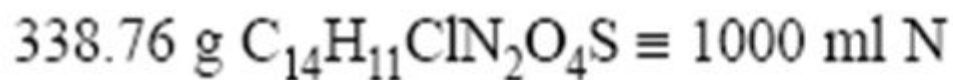
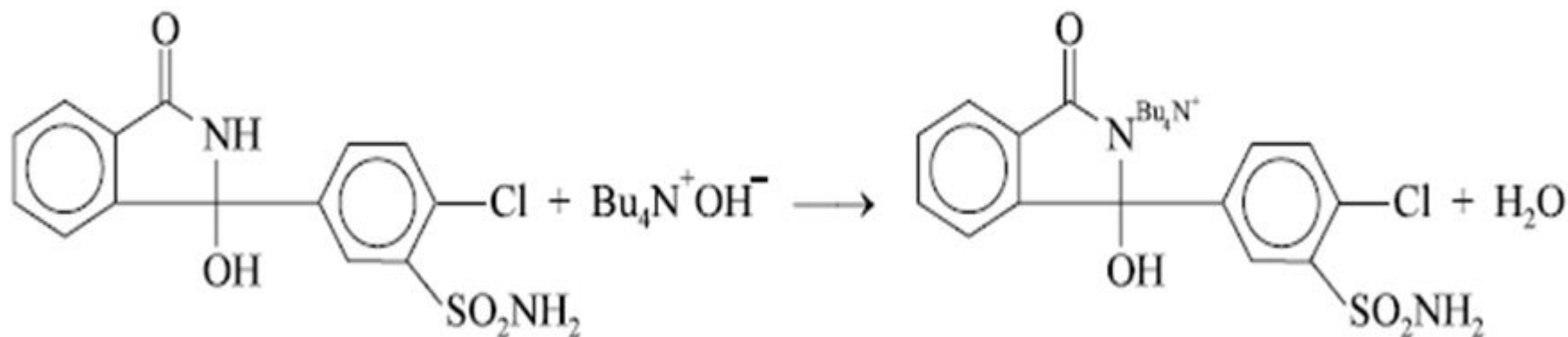


141.17 g $C_7H_{11}NO_2 \equiv NaOMe \equiv H \equiv 1000 \text{ ml N}$

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 CH_3COOH , HCOOH). Если Константа автопротолиза р-рителя низка, а его диэлектрич. проницаемость высока, наблюдается большой скачок титрования.

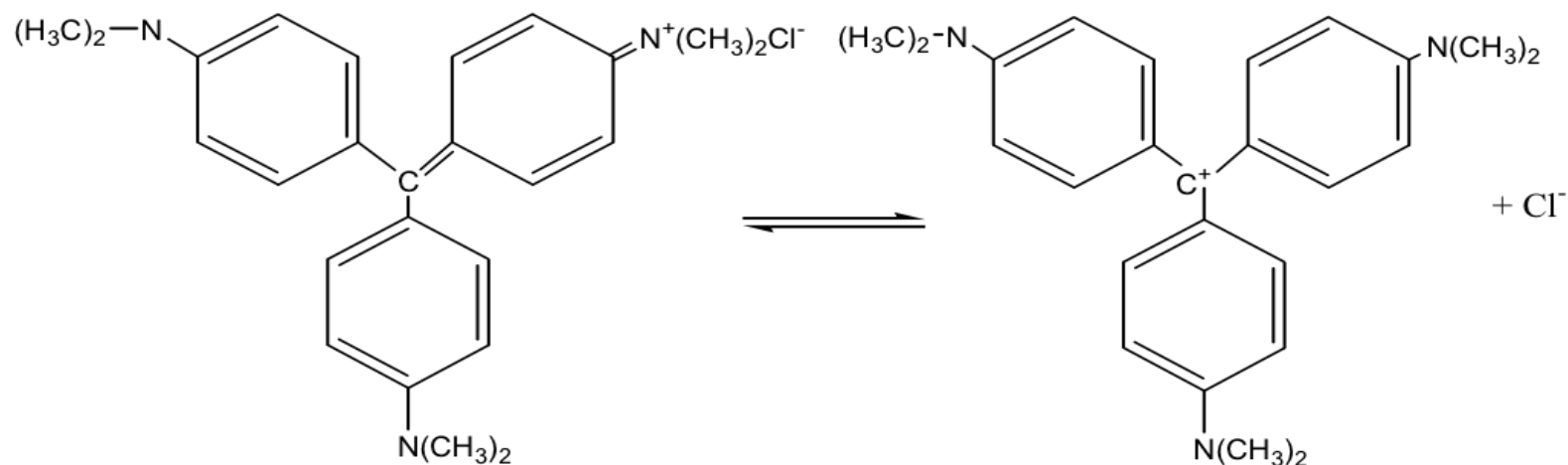
Титрование слабой кислоты

- Для титрования слабых кислот применяют р-рители с протоноакцепторными свойствами (этилендиамин, ДМФА),
- . Р-рители с более низкой, чем у воды константой автопротолиза (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) используют для титрования заряженных кислот, напр. NH_4^+ .

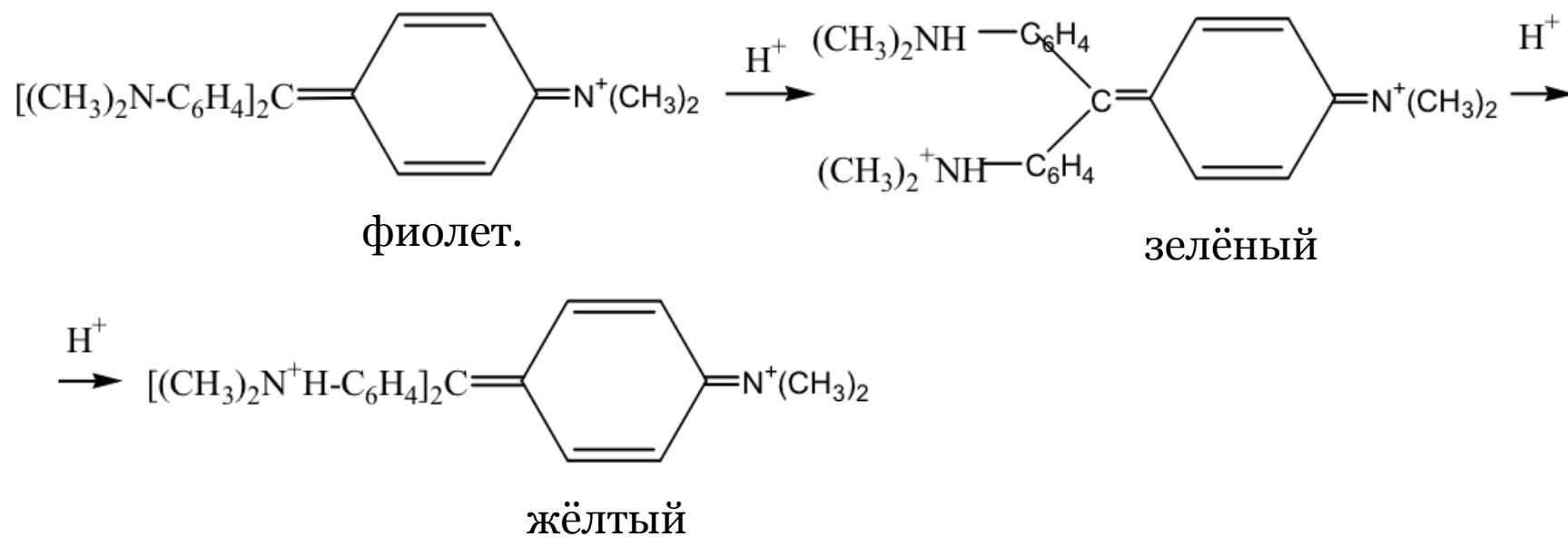
- **Спасибо за
внимание!**

Кристаллический фиолетовый (кристаллвиолет)

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



При ↑ кислотности изменение окраски:



Тимоловый синий

