



Лекция 26  
ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ  
СРЕДАХ

# План

1. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах.
2. Растворители, применяемые в неводном кислотно-основном титровании.
3. Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях.
4. Титранты метода.
5. Практическое применение титрования в неводных средах.

Литература: Харитонов Ю.Я.т.2, гл.7, §7.1-7.8

# 1. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных 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, например: ацетон, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диоксан, кислоты (уксусная, муравьиная), уксусный ангидрид, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин, спирты (метанол, изопропанол, третичный бутиловый спирт), этилендиамин и другие.
- Окончание титрования при использовании неводных растворителей фиксируют либо визуальным индикаторным методом, либо, что предпочтительнее, потенциометрически (методом потенциометрического титрования).
- Применение неводного титрования расширяет возможности титриметрического анализа.

# 1. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах.

- Многие органические вещества, нерастворимые 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 отдельно титровать такие кислоты, которые являются сильными в водных растворах, например смесь хлороводородной  $\text{HCl}$  и хлорной  $\text{HClO}_4$  кислот.

## 2. Растворители, применяемые в неводном кислотном-основном титровании.

Неводные растворители изменяют кислотно-основные свойства соединений.

Вещество, растворенное в одном растворителе, проявляет кислотные свойства, а в другом — свойства основания либо амфолита.

# КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

## КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

- Наиболее важной физической константой, используемой для классификации растворителей, является диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , поскольку именно с этой величиной связана диссоциирующая способность среды.

**Диэлектрическая проницаемость** среды — физическая величина, характеризующая свойства изолирующей (диэлектрической) среды и показывающая зависимость электрической индукции от напряжённости электрического поля.

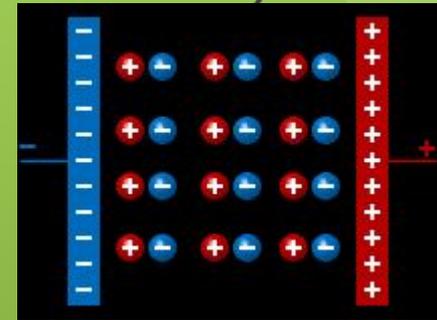
Определяется эффектом поляризации диэлектриков под действием электрического поля (и с характеризующей этот эффект величиной диэлектрической восприимчивости среды).

□ Различают относительную и абсолютную диэлектрические проницаемости.

Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  является безразмерной величиной и показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме. Эта величина для воздуха и большинства других газов в нормальных условиях близка к единице (в силу их низкой плотности). Для большинства твёрдых или жидких диэлектриков относительная диэлектрическая проницаемость лежит в диапазоне от 2 до 8 (для статического поля).

- Диэлектрическая постоянная воды в статическом поле достаточно высока—около 80. Велики её значения для веществ с молекулами, обладающими большим электрическим дипольным моментом.
- Если в электрическое поле поместить непроводник (диэлектрик), то часть электрического смещения будет обусловлена поляризацией диэлектрика. Напряженность электрического поля уменьшится от величины  $E_0$  до  $E$  (электрическое смещение  $D$  остается неизменным).

□



- **Относительная диэлектрическая проницаемость**— есть отношение этих значений напряженности электрического поля.

$$\epsilon = \frac{\vec{E}}{E_0}$$

## Согласно этой классификации растворители делятся на три группы:

- 1) растворители с высоким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon > 40$ ) — в этих растворителях электролиты практически полностью диссоциированы в разбавленных растворах;
- 2) растворители со средним значением диэлектрической проницаемости ( $15 < \epsilon < 40$ ) — в этих растворителях в разбавленных растворах электролиты находятся преимущественно в виде ассоциатов;
- 3) растворители с низким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon < 10...15$ ) — в этих растворителях электролиты находятся преимущественно в виде ассоциатов или же недиссоциированных молекул.

Растворители с высокой  $\epsilon$  относят к полярным растворителям в противоположность неполярным, обладающим низкой  $\epsilon$ . Мерой полярности принято считать величину дипольного момента молекулы.

Если молекулы растворителя обладают постоянным дипольным моментом, растворитель относят к диполярным растворителям; если же дипольный момент молекулы отсутствует или мал, растворитель называют аполярным.

# КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Существует несколько классификаций растворителей по их химическим свойствам:

- по классам химических соединений (или по функциональным группам);
- кислотно-основным свойствам;
- по их способности дифференцировать или нивелировать силу кислот и оснований.

Теория кислот и оснований для неводных сред разработана Франклином, затем она была развита советскими учеными А. Шатенштейном, М. Усановичем, Н. А. Измайловым, А. П. Крешковым.

# Кислотно-основная классификация растворителей

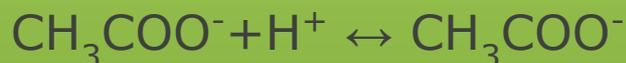
Она базируется на теории Бренстеда-Лоури, согласно которой вещество-донор протона является кислотой, а вещество-акцептор протона — основанием:



кислоты



основания



амфолиты



# кислотно-основная классификация растворителей

Иногда некоторые вещества (или ионы) в присутствии одного растворителя проявляют свойства кислот, в присутствии другого - свойства оснований. Такой двойственный (амфотерный, или амфипротный) характер проявляет, например, вода. В присутствии жидкого аммиака она является кислотой, так как в реакции есть вещество ( $\text{NH}_3$ ), которое может принять протон, и вода его отщепляет.



Та же вода в реакции с уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$  играет роль основания, так как уксусная кислота отщепляет протон  $\text{H}^+$ , который присоединяет вода, превращаясь в гидроксоний (кислоту).



Следовательно, кислотность и основность определенного вещества изменяется в зависимости от основности и кислотности среды, в которую оно помещено.

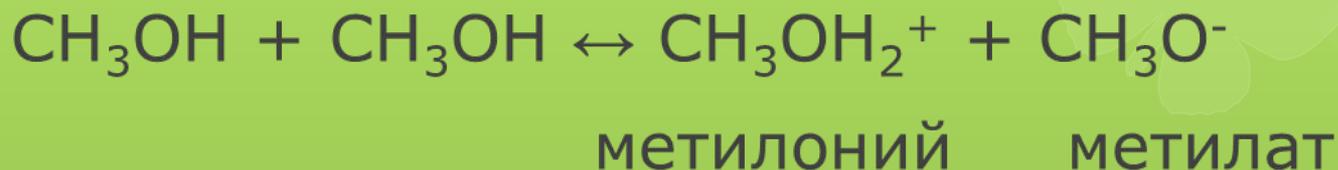
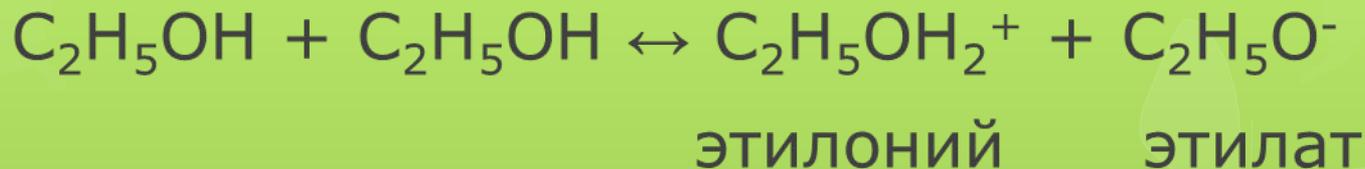
Согласно протолитической теории Бренстеда - Лоури реакция нейтрализации рассматривается как переход протона от кислоты к основанию.

Такие реакции принято называть реакциями протолиза. Они имеют особенно большое значение для понимания процессов, происходящих в неводных средах.

Растворители как органические, так и неорганические также обладают свойством диссоциировать на ионы, аналогичные ионам воды. При этом ионы водорода (протоны) соединяются с молекулами растворителя, образуя комплексные ионы гидроксония, аммония, ацетония и т. п.



• например:



Равновесие автопротолиза - это химическое равновесие, для которого можно выразить концентрационную константу равновесия  $K$  в виде:

$$K = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2} \quad \text{т.к.} \quad [\text{SH}]^2 = \text{const}$$

$$K[\text{SH}]^2 = K_{\text{SH}}$$

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

$K_{\text{SH}}$  – константа автопротолиза или ионное произведение, зависит от природы растворителя и температуры.

В зависимости от доминирующих свойств молекул протонного растворителя отдавать протоны растворенному веществу, присоединять протоны от растворенного вещества или практически не отдавать и не присоединять протоны, протолитические растворители подразделяют на *протогенные, протофильные и нейтральные.*

*Протогенные* (кислотные) растворители — соединения кислотного характера, являющиеся донорами протонов. К ним относят безводные кислоты: серную, уксусную, муравьиную, жидкий хлороводород; уксусный ангидрид, фенол и др. Эти растворители повышают силу растворенных в них оснований и понижают силу растворенных в них кислот.

□ **Протофильные** (основные) растворители — соединения основного характера, являющиеся акцепторами протонов. К этой группе растворителей принадлежат: жидкий аммиак, пиридин, диметилформаид, формаид, этилендиамин. Эти растворители понижают силу растворенных в них оснований и повышают силу кислот, в них растворенных.

□ **Амфипротные (амфотерные или нейтральные)** растворители обладают как кислотными, так и основными свойствами. Эта группа растворителей представлена спиртами (метанол, этанол, изопропанол и др.), кетонами (метилэтилкетон, ацетон и др.).

# Классификация растворителей по их способности дифференцировать или нивелировать силу кислот и оснований.

- Нивелирующие растворители – это растворители, в которых сохраняется соотношение в силе кислот или оснований, характерное для водных растворов этих электролитов. К нивелирующим растворителям относят химические соединения, содержащие гидроксильные группы, например спирты, фенолы и др.
- Чем сильнее донорные свойства растворителя (кислотные растворители), тем больше оснований нивелируются в нем, так многие основания –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$  в водном растворе диссоциируют до  $\text{OH}^-$ . В амфипротных (амфотерных) растворителях нивелируются и кислоты и основания. В протофильных растворителях основания нивелироваться не могут. В инертных апротонных растворителях нивелирования вообще не наблюдается.

# Дифференцирующие растворители

Дифференцирующие растворители – это растворители, в которых проявляется значительное различие в силе кислот и оснований.

Сильные кислоты в более кислотных растворителях труднее отдают протон и могут проявлять свою собственную природу, как и основания в более основных растворителях. Такой эффект называется *дифференцирующим*. В дифференцирующих растворителях проявляются значительные различия в силе кислот, оснований и других электролитов. Многие кислоты и основания, полностью диссоциированные в водном растворе, существенно различаются по силе в дифференцирующих растворителях. Например, дифференцирующим эффектом по отношению к сильным кислотам обладает безводная уксусная кислота (слабый акцептор протона).

Благодаря дифференцирующему эффекту удалось определить константы диссоциации сильных кислот в других растворителях. Это позволило расположить кислоты по донорной способности в ряд:



### 3. Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях.

А). Титрование слабого основания сильной кислотой.

Пример титрования слабого основания В раствором  $\text{HClO}_4$  в среде безводной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

В исходном растворе титрант -  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  устанавливается равновесие:



Растворитель

катион ацетония

В процессе титрования при прибавлении титранта к раствору титруемого слабого основания В катион ацетония реагирует с ним



В результате В протонируется и вновь образуется растворитель  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (регенерируется).

$$K' = \frac{[BH^+] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COOH_2^+] \cdot [B]}$$

Т.к.  $[CH_3COOH] = \text{const}$ , то

$$\frac{K'}{[CH_3COOH]} = \frac{[BH^+]}{[CH_3COOH_2^+] \cdot [B]} = K = \text{const}$$

$$K = \frac{[BH^+]}{[CH_3COOH_2^+] \cdot [B]} \quad (1)$$

□ В среде безводной  $CH_3COOH$  В подвергается ионизации



При  $K_{\text{основности}}$  
$$K_B' = \frac{[BH^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [B]}$$

$$K_B' \cdot [CH_3COOH] = \frac{[BH^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[B]}$$

Умножим и разделим правую часть уравнения (1) на  $[CH_3COO^-]$  получим

$$K = \frac{[BH^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[B]} \cdot \frac{1}{[CH_3COOH^+][CH_3COO^-]}$$

↓

$K_{SH^-}$  константа автопротолиза

Т. обр.  $K$  равновесия реакции титрования слабого основания  $B$  в  $HClO_4$  в среде безводной  $CH_3COOH$  равна:

$$\square \quad K = \frac{K_B}{K_{SH}} \quad (2).$$

Из (2) следует, что полнота протекания реакции, характеризуемая  $K$ , тем больше, чем выше константа основности  $K_B$  титруемого основания  $B$  и чем меньше  $K_{SH}$  растворителя.

## Б) титрование слабой кислоты НВ сильным основанием

- Пример титрования слабой кислоты НВ сильным основанием – этилатом натрия  $C_2H_5ONa$  в среде безводного этанола. В исходном растворе  $C_2H_5ONa$  диссоциирует по схеме:



В процессе титрования при прибавлении титранта к титруемой слабой кислоте НВ в этаноле протекает реакция:



В результате образуется анион основания  $B^-$  и регенерируется растворитель  $C_2H_5OH$ .

Аналогично предыдущему рассмотрению выводится  $K$  равновесия реакции титрования слабой кислоты сильным основанием:

$$K = \frac{K_{HB}}{K_{SH}} \quad (3).$$

Из (3) следует, что полнота протекания реакции титрования слабой кислоты НВ сильным основанием, характеризуемая величиной  $K$  равновесия, тем больше, чем выше  $K_{HB}$  дис. кислоты и чем меньше  $K_{SH}$ .

## 4. Титранты метода.

Определение соединений основного характера проводят с использованием стандартных растворов:

- раствора  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HClO}_4$  в безводной уксусной кислоте (также используют растворы  $0,05$ ;  $0,02$  и  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> в этом же растворителе);
- раствора  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HClO}_4$  в метаноле;
- раствора  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HClO}_4$  в нитрометане (также используется раствор  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> в этом же растворителе).

Стандартные растворы хлорной кислоты в неводных растворителях готовят как вторичные стандартные растворы. Если готовится стандартный раствор  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте, то мешающее влияние воды устраняют введением необходимого количества уксусного ангидрида, реагирующего с водой с образованием уксусной кислоты:



# Титранты метода

- Установку титра стандартных растворов  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте и нитрометане проводят по стандартному веществу — калия гидрофталату:



- Для растворения стандартного вещества в качестве растворителя используют безводную уксусную кислоту. Индикатор — кристаллический фиолетовый.
- Титр стандартного раствора  $\text{HClO}_4$  в метаноле устанавливают по стандартному веществу — натрия салицилату:



- Для растворения натрия салицилата в качестве растворителя используют смешанный растворитель метанол — ацетон (50 % по объему). Индикатор — тимоловый синий.

# Титранты метода

Для определения кислот используют стандартные растворы оснований:

- растворы  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> КОН в этаноле и  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> КОН в смешанном растворителе этанол — вода;
- раствор  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> NaOH в смешанном растворителе этанол — бензол;
- раствор  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> натрия метанолята  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле;
- раствор  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> тетраэтиламмония гидроокиси  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$  в смешанном растворителе метанол — бензол.

Стандартизация титрантов основного характера проводится по стандартному веществу — бензойной кислоте, которую растворяют в растворителе, используемом для неводного титрования. Индикатор — тимоловый синий.

# Титранты метода

КТТ в неводных растворителях фиксируют с использованием кислотно-основных индикаторов или при помощи инструментальных методов.

Выбор индикатора осложняется тем, что основные параметры, характеризующие кислотно-основной индикатор (такие как показатель титрования  $pT$ , интервал перехода  $pH$  и окраска индикатора), различны в различных растворителях и сильно отличаются от их значений в воде. Поэтому выбор индикаторов для определения веществ в неводных растворителях проводится чаще эмпирически.

- Для определения кислот используют индикаторы: азофиолетовый, тимолфталеин, тимоловый синий, нейтральный красный.
- Для определения оснований применяют кристаллический фиолетовый, диметиловый желтый и др.

Однако конечную точку титрования наиболее точно определяют электрохимическими методами анализа — потенциометрическим или кондуктометрическим.

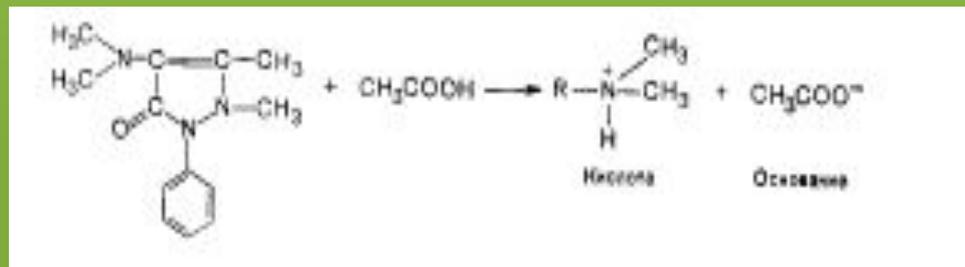
Факторы, влияющие на полноту протекания реакций в кислотно-основном неводном титровании (т.е. определяющие выбор растворителя):

1.  $K_{SH}$  р-ля должна быть как можно меньше;
2. Следует учитывать кислотно-основные свойства растворителей (для титрования оснований - пригодны протогенные, а для титрования кислот - протофильные);
3. Применять растворители с высокой диэлектрической проницаемостью;
4. Определяемый протолит должен 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. Доступность и малая токсичность растворителей.

## 5. Практическое применение титрования в неводных средах.

Большинство фармацевтических препаратов являются слабыми кислотами, основаниями, либо их солями, которые в водной среде определить трудно. Для подобных препаратов ГФХ и ввела метод кислотно-основного титрования в неводных средах.

Титрование слабых оснований. Амидопирин. В данном случае в качестве растворителя применяется безводная уксусная кислота. Титрантом служит хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , индикаторами - кристаллический фиолетовый, метилоранж или тропеолин-00. В среде протогенного растворителя ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) усиливаются основные свойства амидопирина, и он количественно титруется хлорной кислотой (R--остаток молекулы амидопирина).



## 5. Практическое применение титрования в неводных средах.

Кислотно-основное титрование в неводных средах позволяет существенно расширить возможности метода. Им определяют сильные, слабые и очень слабые кислоты (индивидуальные вещества, смеси веществ), основания, соли.

Метод широко используют в практике фармацевтического анализа для определения разнообразных лекарственных препаратов, которые малорастворимы в воде, проявляют свойства очень слабых кислот или оснований.

Основное преимущество этого метода заключается прежде всего в том, что он позволяет титровать с достаточной точностью не только сильные кислоты и основания, но также слабые, очень слабые кислоты, основания, их соли и многокомпонентные смеси часто без их предварительного разделения. Так, этот метод позволяет определять физиологически активную часть в солях алкалоидов.

## 5. Практическое применение титрования в неводных средах.

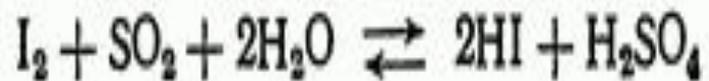
Кроме того, методом неводного титрования можно определять вещества, плохо растворимые в воде. Нахождение точки конца титрования в неводных средах может осуществляться индикаторным, потенциометрическим, кондуктометрическим, амперометрическим и др. методами.

К преимуществам этого метода относится также и то, что титрование можно проводить как бесцветных, так и окрашенных растворов. Метод неводного титрования дает более точные результаты по сравнению с точностью титрования водных растворов, так как вследствие небольшого, как правило, поверхностного натяжения органических растворителей размеры капель неводных жидкостей меньше размеров капель водных растворов.

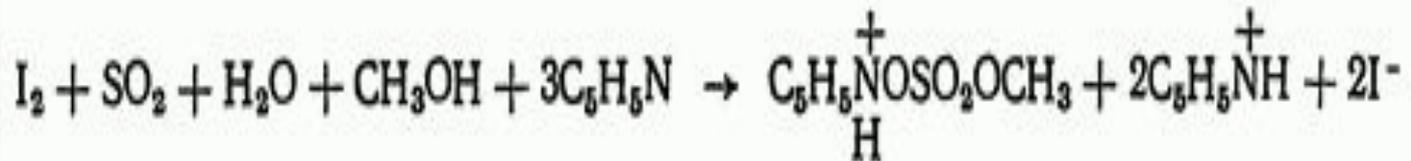
## 5. Практическое применение титрования в неводных средах.

Наиболее широко в практике неводного титрования применяются безводные кислоты, гликоли и их смеси, амины, кетоны, спирты, диоксан, ацетонитрил, диметилформамид, хлороформ,  $\text{CCl}_4$  и др.

Определение воды в исходных органических растворителях по методу Фишера. Определение воды по методу Фишера основано на реакции, которую схематически можно представить следующим образом:



или



Для приготовления реактива Фишера растворяют и пиридин в метаноле, затем добавляют жидкий сернистый ангидрид. Титр реактива Фишера определяют по стандартному раствору воды в метаноле.

## Достоинства метода

1. Метод неводного титрования — простой, быстрый и удобный метод количественного анализа.

2. Этим методом можно определять не только растворимые, но и нерастворимые в воде соединения, а также вещества, разлагаемые водой или дающие в водных растворах стойкие эмульсии.

3. Можно титровать как бесцветные, так и окрашенные растворы.

4. Не нужно предварительно отделять определяемое вещество от примесей.

5. Исключается влияние гидролиза солей.

Спасибо за внимание )))\* 😊

