The background is a solid light green color with several white butterfly silhouettes scattered across it. The butterflies are of various sizes and orientations, some appearing to fly towards the center and others away from it. The overall aesthetic is clean and decorative.

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 разделять титровать такие кислоты, которые являются сильными в водных растворах, например смесь хлороводородной HCl и хлорной 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 ϵ , 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.

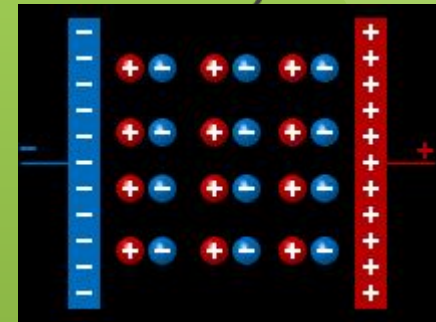
Определяется эффектом поляризации диэлектриков под действием электрического поля (и с характеризующей этот эффект величиной диэлектрической восприимчивости среды).

□ Различают относительную и абсолютную диэлектрические проницаемости.

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ 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 ϵ относят к полярным растворителям в противоположность неполярным, обладающим низкой ϵ . 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

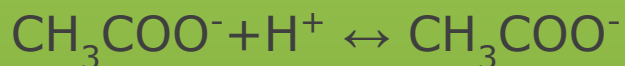
Она базируется на теории Бренстеда-Лоури, согласно которой вещество-донор протона является кислотой, а вещество-акцептор протона — основанием:



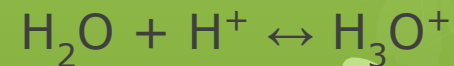
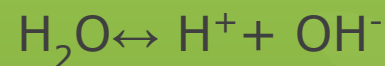
кислоты



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 (NH_3), которое может принять протон, и вода его отщепляет.



Та же вода в реакции с уксусной кислотой CH_3COOH играет роль основания, так как уксусная кислота отщепляет протон 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.

По своим кислотно-основным свойствам, т.е. по способности отдавать или присоединять протоны, растворители разделяют на *апротонные* и *протонные* (протолитические).

Апротонные растворители не проявляют кислотно-основных свойств. Молекулы таких веществ не отдают и не присоединяют протоны. К их числу относятся бензол, толуол, гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ и некоторые другие. Апротонные растворители мало влияют на кислотно-основные свойства растворенных в них веществ.

Протонные, или протолитические, растворители обладают выраженными кислотно-основными свойствами. Молекулы подобных растворителей способны отдавать или присоединять протоны. Такие растворители, молекулы которых обладают способностью принимать и отдавать протоны, называют *амфипротными* (амфолитными, амфотерными).

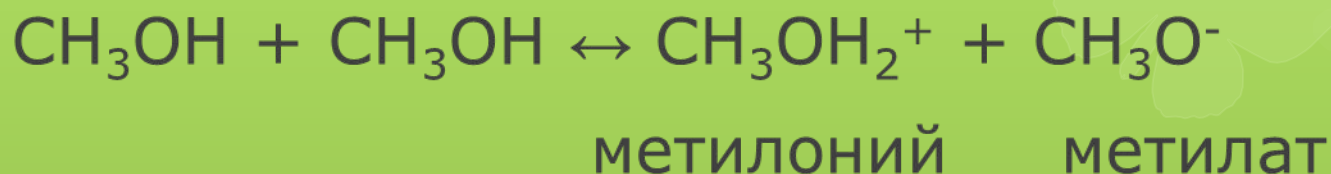
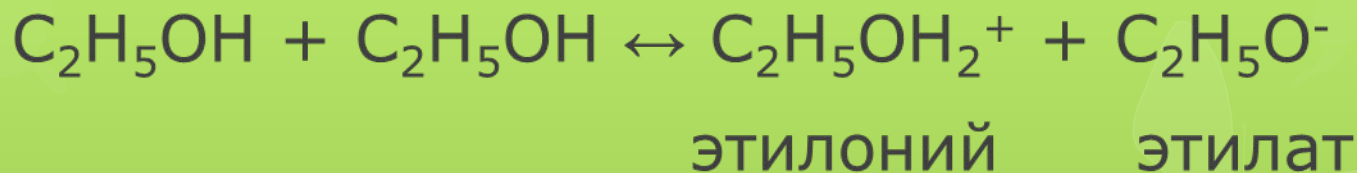
□ Амфипротные растворители подвергаются *автопротолизу*.

В общем случае реакцию автопротолиза можно представить в виде:



растворитель катион анион
 лиония лиата

• например:



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

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

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

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

K_{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 – NaOH , NH_3 , $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ в водном растворе диссоциируют до 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 HClO_4 в среде безводной CH_3COOH .

В исходном растворе титрант - HClO_4 в CH_3COOH 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 CH_3COOH (регенерируется).

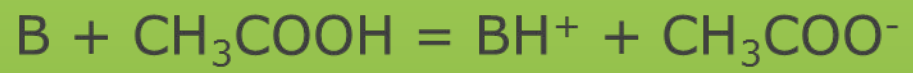
$$K' = \frac{[BH^+] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COOH_2^+] \cdot [B]}$$

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:

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

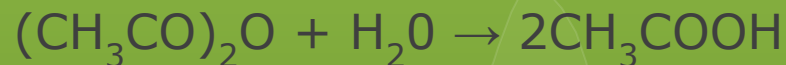
Из (3) следует, что полнота протекания реакции титрования слабой кислоты НВ сильным основанием, характеризуемая величиной K равновесия, тем больше, чем выше K_{HB} дис. кислоты и чем меньше K_{SH} .

4. Титранты метода.

Определение соединений основного характера проводят с использованием стандартных растворов:

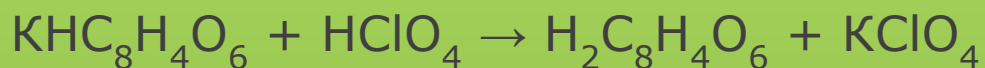
- раствора $0,1$ моль/дм³ HClO_4 в безводной уксусной кислоте (также используют растворы $0,05$; $0,02$ и $0,01$ моль/дм³ в этом же растворителе);
- раствора $0,1$ моль/дм³ HClO_4 в метаноле;
- раствора $0,1$ моль/дм³ HClO_4 в нитрометане (также используется раствор $0,05$ моль/дм³ в этом же растворителе).

Стандартные растворы хлорной кислоты в неводных растворителях готовят как вторичные стандартные растворы. Если готовится стандартный раствор 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 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 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/дм³ КОН в этаноле и 0,05 моль/дм³ КОН в смешанном растворителе этанол — вода;
- раствор 0,1 моль/дм³ NaOH в смешанном растворителе этанол — бензол;
- раствор 0,1 моль/дм³ натрия метанолята CH₃ONa в метаноле;
- раствор 0,1 моль/дм³ тетраэтиламмония гидроокиси [(C₂H₅)₄N]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.

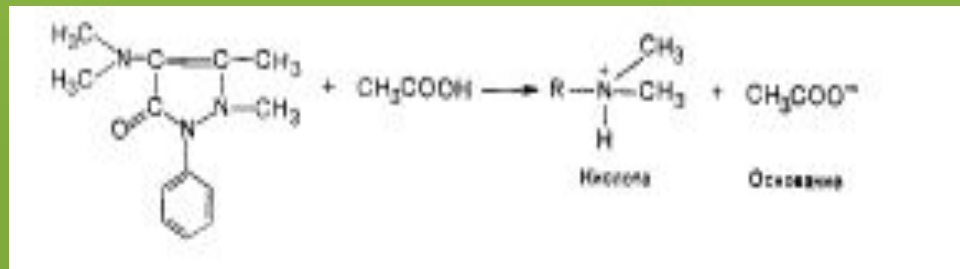
Факторы, влияющие на полноту протекания реакций в кислотно-основном неводном титровании (т.е. определяющие выбор растворителя):

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 - прототфильные);
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 HClO_4 , индикаторами - кристаллический фиолетовый, метилоранж или тропеолин-00. В среде протогенного растворителя (CH_3COOH) 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.

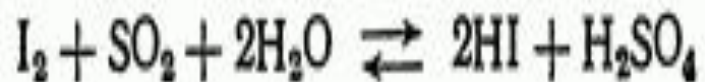
Кроме того, методом неводного титрования можно определять вещества, плохо растворимые в воде. Нахождение точки конца титрования в неводных средах может осуществляться индикаторным, потенциометрическим, кондуктометрическим, амперометрическим и др. методами.

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.

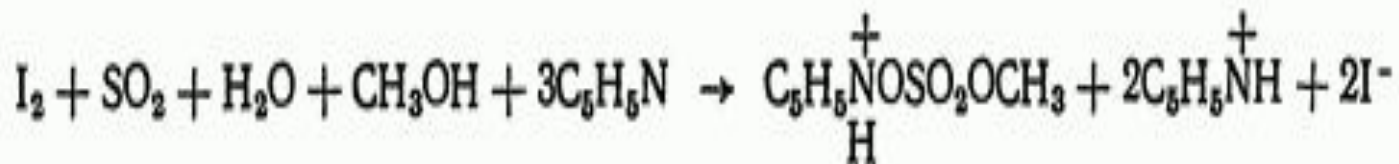
5. Практическое применение титрования в неводных средах.

Наиболее широко в практике неводного титрования применяются безводные кислоты, гликоли и их смеси, амины, кетоны, спирты, диоксан, ацетонитрил, диметилформамид, хлороформ, 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 I_2 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)))* 😊

