

# КИСЛОТНООСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. А. Измайллов

Кафедра физической химии Харьковского государственного университета  
им. А. М. Горького

Для того чтобы установить, какие новые возможности может дать применение неводных и особенно дифференцирующих растворителей к кислотноосновному титрованию, рассмотрим пределы его применимости и его точность.

Ошибка кислотноосновного титрования  $E$  в процентах определяется уравнением:

$$E = \pm 200 \sqrt{K} \sin h\Delta. \quad (1)$$

в котором  $\Delta$  — функция от точности установления конечной точки титрования; при титровании с цветными индикаторами  $\Delta = 2,3 \Delta pH$  ( $\Delta pH$  — ошибка в установлении pH при помощи цветных индикаторов), при обычном потенциометрическом титровании до точки перегиба  $\Delta = 0,158 \Delta mV$  ( $\Delta mV$  — ошибка прибора при определении электродвижущей силы). Величина  $K$  представляет сложную функцию от концентрации основания или кислоты, их констант диссоциации и произведения ионов воды.

Принимая ряд допущений, можно заключить, что:

1) при титровании слабой кислоты сильным основанием  $K = \frac{K_W}{c_A K_A}$  ( $K_W$  — константа диссоциации воды;  $K_A$  — константа кислоты,  $c$  — концентрация);

2) при титровании слабого основания  $K = \frac{K_W}{K_B c_B}$  ( $K_B$  — константа основания);

3) при титровании смеси кислот  $K = \frac{K_{A1} c_{A1}}{K_{AII} c_{AII}}$  ( $c_{A1}, c_{AII}$  — концентрации кислот);

4) при титровании двусосновной кислоты  $K = K_I/K_{II}$  ( $K_I$  и  $K_{II}$  — первая и вторая константы диссоциации); при этом обычно  $\sin h\Delta pH \approx \Delta pH$ .

Кроме ошибок титрования, связанных с точностью установления потенциала или pH в точке эквивалентности, ошибки возникают также в связи с несимметричностью кривых титрований. Благодаря несимметричности точка перегиба не совпадает с точкой эквивалентности. Эти ошибки также являются функциями от констант  $K$ .

Из сказанного следует, что точность титрования кислот при прочих равных условиях (одинаковые концентрации, одинаковая точность в установлении pH и точке эквивалентности) определяется величиной  $K_W/K_A$  и в более широком смысле величиной  $K_I/K_A$ , где  $K_I$  — произведение ионов среды, а  $K_A$  — константа кислоты в этой среде.

Точность титрования оснований определяется соотношением  $K_I/K_B$ ; точность титрования смеси кислот или солей по вытеснению отношением  $K_{A1}/K_{AII}$ , в котором  $K_{A1}$  и  $K_{AII}$  — константы диссоциации кислот в данной

среде, точность раздельного титрования двусосновной кислоты отношением  $K_1/K_{II}$  и т. д.

Как следует из приведенного в предыдущей статье обзора, влияние растворителей на силу кислот в неводных и особенно дифференцирующих растворителях сказывается не только в том, что изменяются абсолютные значения констант  $K_1$ ,  $K_A$ ,  $K_B$ , но и изменяются соотношения между ними.

Эти изменения в соотношении констант могут быть использованы для расширения пределов применимости кислотноосновного титрования и для повышения его точности.

Приводим разработанную нами классификацию случаев, когда применение неводных растворителей улучшает условия кислотнощелочного титрования.

### Неводные растворители улучшают условия титрования в случаях

#### I. Уменьшения $K_1/K_A$ или $K_1/K_B$ при титровании

- а) сильных кислот— $K_1$  уменьшается
- б) очень слабых кислот в основных растворителях  $K_A$  увеличивается
- в) очень слабых оснований в кислых растворителях  $K_B$  увеличивается
- г) амфотерных веществ, если под влиянием неводного растворителя  $K_1/K_A \ll K_1/K_B$  или  $K_1/K_B \ll K_1/K_A$

#### II. Уменьшения соотношения $K_{AI}/K_{AII}$ в дифференцирующих растворителях при титровании

- а) смеси минеральных с сильными органическими кислотами
- б) смеси органических кислот различной природы
- в) смеси сильных минеральных кислот
- г) двусосновных кислот по ступеням диссоциации
- д) солей сильных органических кислот по вытеснению
- е) смеси солей\*

Практика кислотнощелочного анализа еще далеко не использовала всех преимуществ, которые могут дать неводные растворители. Рассмотрение литературы по этому вопросу показывает, что применение неводных растворителей для улучшения условий титрования мало использовано в первом случае и почти совсем не использовано во втором.

Основываясь на установленном нами дифференцирующем действии растворителей, мы произвели систематическое исследование условий титрования в неводных растворителях и во многих случаях добились заметного их улучшения. Нам удалось заметно расширить пределы применимости метода титрования по вытеснению, распространив его на соли сильных кислот, расширить возможности титрования смеси кислот, распространив его даже на титрование смесей двух слабых кислот и смеси двух сильных кислот.

Приведенная классификация вместе с данными о характере влияния растворителей на силу кислот позволяет при решении практических аналитических задач, по аналогии с приведенными типовыми случаями, быстро находить подходящий растворитель для улучшения условий титрования.

Рассмотрим коротко, какие успехи достигнуты и каких успехов можно ожидать при применении неводных растворителей к титрованию.

**Первый случай.** Улучшение условий титрования кислот или оснований в связи с уменьшением  $K_1/K_A$  или  $K_1/K_B$ .

а) **Титрование сильных кислот.** Улучшение условий титрования может быть достигнуто, если при переходе к неводному растворителю константа кислоты уменьшается в меньшей степени, чем произведение ионов среды.

Приведенные в предыдущей статье данные показывают, что это имеет место для сильных кислот в амфотерных растворителях. Например, в этиловом спирте  $pK_1=19,13$ ;  $pK_A$  соляной кислоты  $\approx 2,0$  и  $-\lg K_1/K_A = 19,13 - 2,0 = 17,13$  (в воде  $-\lg K_1/K_A = 14$ ). Поэтому точность

\* Тот же ряд случаев возможен и для оснований.

титрования хлористого водорода в неводных растворителях возрастает (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что наилучшие результаты достигаются в кетонах.

В отличие от сильных минеральных кислот отношение  $K_1/K_A$  для карбоновых кислот не уменьшается; соответственно в этом случае точность титрования в неводных растворах не увеличивается (рис. 2).

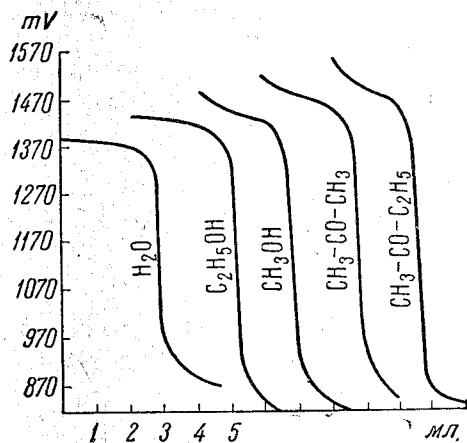


Рис. 1. Титрование 0,1 N раствора хлористого водорода в различных растворителях 0,2 N раствором спиртовой щелочи

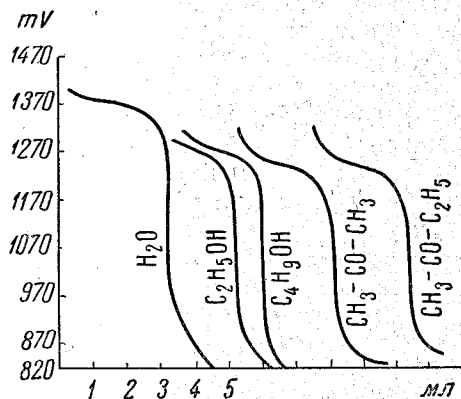


Рис. 2. Титрование 0,1 N раствора монохлоруксусной кислоты в различных растворителях 0,2 N раствором спиртовой щелочи

Однако и в этом случае неводные растворители улучшают условия титрования, если растворимость кислот в неводных растворителях больше, чем в воде, так как это обстоятельство приводит к уменьшению  $K = K_1/K_{AC_A}$ .

б) Титрование слабых кислот. Условия титрования особенно улучшаются в тех случаях, когда одновременно с уменьшением произведения ионов среды увеличиваются константы диссоциации кислот. Это имеет место в основных растворителях (в аммиаке, гидрозине, пиридине и этанолаmine).

Данные о константах диссоциации показывают полную возможность титрования в аммиаке таких слабых кислот, как сероводород —  $\lg K_1/K_A = 32,7 - 2,3 = 30,4$ , амидов кислот, например цианацетамида —  $\lg K_1/K_A = 32,7 - 4,4 = 28,3$ , нитросоединений, как кислот, применяя амид натрия как основание.

Исследования Шатенштейна [2] показали полную возможность титрования бензамида и ацетамида в аммиаке при помощи цветных индикаторов — гидразобензола и азооксибензола.

Можно ожидать больших успехов при применении в качестве основного растворителя этаноламина, введенного в практику титрования Пинкстоном и Бриско [3].

Эти исследователи показали полную возможность кондуктометрического титрования в этом растворителе аминокснзойной кислоты,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминосмслсных кислот. В качестве основания авторы применяли натрий-этаноламин.

в) Титрование слабых оснований. Улучшение условий титрования слабых оснований достигается в кислых растворителях. Кислые растворители неоднократно применялись для целей титрования. В связи с исследованием силы оснований в уксусной кислоте такое титрование осуществили Хелл с сотр. [4]. К сожалению, эти исследователи не дали абсолютных значений констант диссоциаций оснований  $K_B$ . Они ограничились для характеристики их силы величиной  $pH_{HAc}$  в растворах

полунейтрализованных оснований; так как шкала  $pH_{нас}$  выбрана произвольно, их данные не могут быть использованы для подсчета условий титрования. Однако приведенные ими кривые титрования слабых оснований хлорной кислотой прекрасно иллюстрируют преимущества титрования слабых оснований в уксусной кислоте. Исследования показали, что большинство оснований сильнее анилина ведут себя, как сильные основания. Условия титрования таких оснований будут определяться величиной  $pK_i$ , равной 13,0, так как  $pK_B = 0$ .

Уксусная кислота как среда неоднократно применялась при титровании аминокислот и других амфотерных соединений. Кильши и Пуранен [5] показали полную возможность титрования *o*-аминобензойной кислоты как основания  $K_i/K_A = 6,5 \cdot 10^6$  (в уксусной кислоте) и Руссель и Камерон [6] применили уксусную кислоту для определения общей основности желатины и других белковых веществ. Недавно (1946 г.) Опенгейм [7] произвел титрование пиридина и других слабых оснований в уксусной кислоте хлорной кислотой при помощи индикаторов (кристалл-виолет + тимоловый голубой).

Наряду с уксусной кислотой в качестве среды для титрования применялись и другие кислоты. Усанович [8] применил в качестве среды для титрования серную кислоту.

Титрование в уксусной кислоте осложняется тем, что благодаря низкой диэлектрической постоянной в уксусной кислоте очень велика солевая ошибка, даже при небольшой концентрации солей она достигает нескольких единиц  $pK$ . Поэтому большой интерес представляет применение кислых растворителей с высокой диэлектрической постоянной. В работе совместно со Шкодиным и Дзюбой мы показали большие преимущества муравьиной кислоты (ДП-57) как среды для титрования по сравнению с уксусной кислотой. В этой среде удается титрование амфотерных оснований константы, основности которых в воде порядка  $10^{-14} - 10^{-15}$ .

г) Амфотерные соединения. Титрование аминокислот и белковых веществ в уксусной кислоте по существу представляет титрование основных групп амфотерных веществ, которое становится возможным в результате сильного уменьшения величины  $K_i/K_B$  ( $K_B$  — возрастает). Однако следует иметь в виду, что в кислых растворителях одновременно увеличивается отношение  $K_i/K_A$  ( $K_A$  — уменьшается), что также способствует титрованию.

Если сочетать титрование амфотерных веществ в кислых растворителях с их титрованием в основных растворителях, в которых  $K_i/K_A \ll \ll K_i/K_B$  ( $K_A$  увеличивается, а  $K_B$  уменьшается), становится возможным их полный анализ.

Это изменение соотношения в силе основных групп по сравнению с кислыми может быть достигнуто одним только уменьшением силы кислых групп, так же как и увеличение относительной силы кислых групп может быть достигнуто ослаблением основных групп. Такому использованию неводных растворителей посвящена работа Шлемерра и Коха [9].

Эти авторы произвели потенциметрическое титрование алкалоидов в спиртовых растворах щелочью и в ацетоновых растворах кислотой. В спиртах ослабляется сила основных групп, в результате чего усиливаются кислые свойства алкалоидов. В ацетоне ослабляется сила кислых групп и усиливаются основные свойства.

Однако при разработке метода титрования, по Пинткгофу, Шлемерр и Кох неправильно выбрали буферный раствор сравнения, так как не учли изменения интервалов перехода индикаторов в неводных растворах, в результате этого их метод оказался неточным (ошибка больше 10%).

В работе совместно с Шаферштейном и Хавкиным [10] мы установили на основании кривых титрования —  $pH$  буферных растворов сравнения и разработали условия точного титрования (ошибка меньше 1%) алкалоид-

дов щелочью в спиртовых растворах и кислотой в ацетоновых растворах.

К этой же группе методов относится титрование аминокислот и белковых веществ в присутствии формалина щелочью. Как установлено недавно работами Тредвелла с сотр. [11], прибавленный формальдегид реагирует с азотом аминной группы, в результате этого сила аминных групп становится ничтожной, а сила кислых групп возрастает.

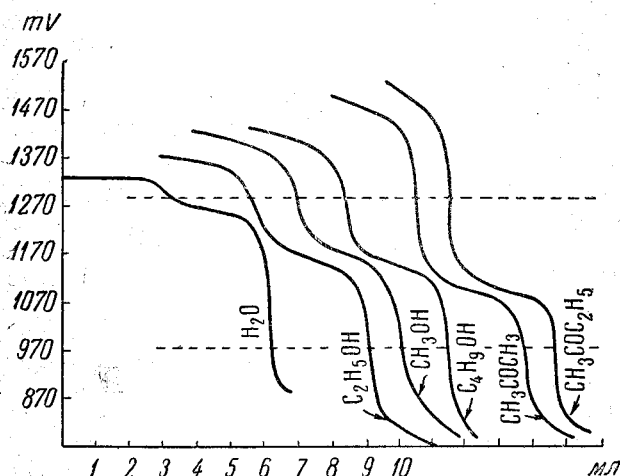


Рис. 3. Титрование смеси 0,1 *N* соляной кислоты с 0,1 *N* монохлоруксусной кислотой в различных растворителях 0,2 *N* раствором спиртовой щелочи

Второй случай. Перейдем к рассмотрению второго случая, т. е. к рассмотрению условий титрования, основанных на изменении соотношения  $K_{AI}/K_{AII}$  в неводных растворителях.

Этому вопросу мы посвятили, начиная с 1937 г., серию работ, которая охватывает все перечисленные в классификации случаи применения дифференцирующих растворителей.

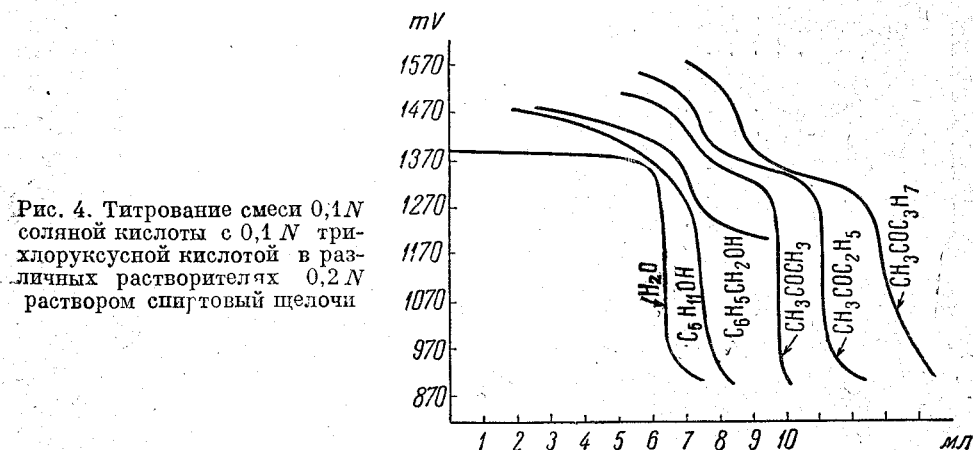


Рис. 4. Титрование смеси 0,1 *N* соляной кислоты с 0,1 *N* трихлоруксусной кислотой в различных растворителях 0,2 *N* раствором спиртовой щелочи

Обзор этих работ был нами сделан еще в 1939 г. [12]. Рассмотрим их подробнее.

а) Титрование смесей сильных минеральных кислот с сильными карбоновыми кислотами. Впервые дифференцирующее действие растворителей для улучшения условий титрования таких смесей было использовано нами в работе с Шушовой и Водорез [13] при титровании смесей с соляной, моно-, ди- и три-

хлоруксусными кислотами. Вследствие близости констант диссоциации ни одна из этих смесей не может быть отдельно оттитрована в воде.

Как показывает приведенный обзор, в неводных и особенно в дифференцирующих растворителях (в ацетоне, метилэтилкетоне, дихлорэтаноле и др.) относительная сила соляной и хлорзамещенных уксусной кислоты изменяется на несколько единиц в показателе степени.

Исследование показало, что в неводных растворах раздельное титрование этих смесей вполне возможно с достаточной точностью. Об этом свидетельствуют рис. 3 и 4 и табл. 1, в которой приведена точность титрования указанных смесей в части исследованных растворителей (точность установления потенциала 2,5 mV).

ТАБЛИЦА 1

Отношение констант  $K_{AI}/K_{AII}$  для смесей соляной с хлорзамещенными уксусной кислоты ( $A_{II}$  — соляная кислота) и точность титрования

| № по пор. | Растворитель                           | Монохлоруксусная кислота |              | Дихлоруксусная кислота |              | Трихлоруксусная кислота |              |
|-----------|----------------------------------------|--------------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|           |                                        | $K_{AI}/K_{AII}$         | точность в % | $K_{AI}/K_{AII}$       | точность в % | $K_{AI}/K_{AII}$        | точность в % |
| 1         | Вода . . . . .                         | $10^{-2,8}$              | 3,0          | $10^{-1,3}$            | —            | $10^{-0,52}$            | —            |
| 2         | Метиловый спирт . .                    | $10^{-5,7}$              | 0,16         | —                      | —            | —                       | —            |
| 3         | Этиловый спирт . . .                   | $10^{-5,2}$              | 0,26         | $10^{-4,1}$            | 0,7          | —                       | —            |
| 4         | Бутиловый спирт . .                    | $10^{-5,9}$              | 0,13         | —                      | —            | —                       | —            |
| 5         | Ацетон . . . . .                       | $10^{-6,8}$              | 0,07         | $10^{-5,8}$            | 0,15         | $10^{-3,8}$             | 1,0          |
| 6         | Метилэтилкетон . . .                   | $10^{-7}$                | 0,06         | $10^{-6,1}$            | 0,11         | $10^{-4,7}$             | 0,5          |
| 7         | Метилпропилкетон .                     | —                        | —            | —                      | —            | $10^{-4,9}$             | 0,4          |
| 8         | 50% ацетона + 50% бензола . . . . .    | —                        | —            | —                      | —            | $10^{-4,2}$             | 0,75         |
| 9         | 25% ацетона + 75% толуола . . . . .    | —                        | —            | —                      | —            | $10^{-4,8}$             | 0,43         |
| 10        | 25% ацетона + 75% хлороформа . . . .   | —                        | —            | —                      | —            | $10^{-3,6}$             | 1,2          |
| 11        | 25% ацетона + 75% нитробензола . . . . | —                        | —            | —                      | —            | $10^{-3,5}$             | 1,4          |
| 12        | 25% этил. спирта + + 75% бензола . .   | —                        | —            | —                      | —            | $10^{-3,4}$             | 1,5          |

Из табл. 1 следует, что уже спирты достаточно улучшают условия титрования смеси соляной и монохлоруксусной кислот, но дифференцирующее действие спиртов недостаточно для раздельного титрования смеси соляной с дихлоруксусной кислотой и совсем не проявляется по отношению смеси соляной с трихлоруксусной кислотой. Однако применение кетонов (ацетона) позволяет произвести раздельное титрование и этих смесей.

Основываясь на дифференцирующем действии ацетона, А. М. Шкодин [14] разработал метод определения примесей серной кислоты в технической молочной кислоте. Вполне возможно определение примесей минеральных кислот и в других органических кислотах: уксусной, лимонной и др.

Наряду с применением неводных растворителей при потенциметрическом титровании они применялись и для улучшения кондуктометрического титрования.

В 1943 г., значительно позже опубликования наших работ по применению дифференцирующего действия ацетона, его свойства были использованы Эйресом и Бельфе [15] при кондуктометрическом раздельном титровании смеси кислот. Метод состоит в том, что титрование производится в воде — титруются все кислоты; в 40%-ном ацетоне — титруются сильные и средние кислоты и в 80%-ном ацетоне титруются только сильные кислоты. Метод применяется при анализе смол.

б) Титрование смеси органических кислот. Как установлено нами, ацетон дифференцирует силу карбоновых кислот и фенолов [16]. Это позволяет произвести их раздельное титрование.

В качестве примеров рассмотрим раздельное титрование смесей пикриновой кислоты с салициловой, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотой [17]. Вследствие близости их констант диссоциации ни одна из этих смесей не может быть проанализирована в водных растворах. Однако, как следует из табл. 2, это возможно в ацетоноводных смесях или в ацетоне.

ТАБЛИЦА 2

Величины рК кислот в ацетоне и его смесях с водой

| № по пор. | Название кислот        | В воде | В 50%-ном ацетоне | В 90%-ном ацетоне | В ацетоне |
|-----------|------------------------|--------|-------------------|-------------------|-----------|
| 1         | Пикриновая . . . . .   | 0,8    | 1,84              | 2,18              | 3,17      |
| 2         | Салициловая . . . . .  | 2,97   | 4,18              | 7,22              | 9,53      |
| 3         | Монохлоруксусная . . . | 2,87   | 4,23              | 7,6               | —         |
| 4         | Трихлоруксусная . . .  | 0,7    | 2,2               | —                 | —         |

Титрование смесей в этих растворителях сопровождается двумя скачками потенциалов, даже в случае смеси пикриновой с трихлоруксусной кислотой (рис. 5) наблюдаются два скачка. Высота скачка обеспечивает достаточную точность, ошибка меньше 0,3%.

Наряду с ацетоном в некоторых случаях раздельное титрование может быть достигнуто и в высших спиртах. Например, Эванс и Давенпорт [18] произвели раздельное титрование смеси пикриновой с бензойной кислотой в бутаноле.

в) Раздельное титрование смеси двух сильных минеральных кислот. Раздельное титрование таких смесей может быть осуществлено в кислых растворителях, которые, как следует из приведенного выше обзора, индивидуализируют силу сильных кислот.

Совместно со Шкодиным мы произвели титрование смесей толуолсульфоновой кислоты с азотной, хлорной кислоты с соляной и хлорной — с серной в уксусной кислоте в качестве среды. В воде титрование таких смесей невозможно, но и в уксусной кислоте соотношение в силе кислот изменяется настолько (см. предидущее сообщение), что становится возможным их достаточно точное раздельное титрование.

Мы титровали 0,1 и 0,01 N растворы кислот 0,1 раствором диметиланилина или пиридина в уксусной кислоте. Титрование производилось

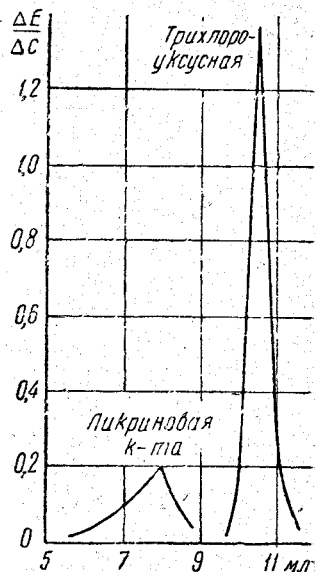


Рис. 5. Титрование 0,05 N пикриновой кислоты в смеси с 0,05 N трихлоруксусной кислотой 0,1 N NaOH в 60%-ном ацетоне

с хингидронным и в случае азотной кислоты с хлораниловым электродом. Титрование всех смесей сопровождается двумя скачками потенциала. В качестве примера приводим титрование смесей кислот хлорной с соляной (рис. 6). Титрование смесей с трихлоруксусной кислотой сопровождается одним скачком потенциала для сильной кислоты, так как трихлоруксусная кислота уже не титруется в уксусной кислоте.

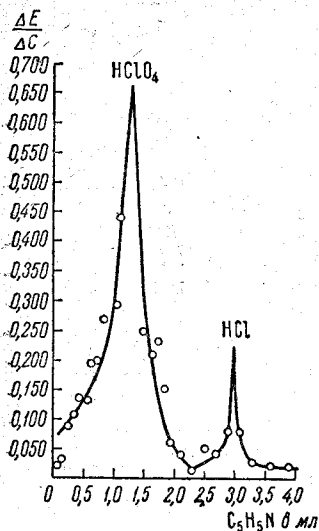


Рис. 6. Титрование смеси 0,01 N соляной кислоты с 0,01 N хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте 0,1 N раствором пиридина в ледяной уксусной кислоте

г) Титрование двусловных кислот. Успех применения неводных растворителей в этом случае определится их влиянием на соотношение  $K_I/K_{II}$  констант обеих ступеней диссоциации кислоты.

Титрование двусловных кислот в смесях диоксана с водой, произведенное Голлом и Линхом [19], не показало преимуществ перед их титрованием в воде.

В ацетоне, как в особенно сильном дифференцирующем растворителе, нам [20] удалось произвести раздельное титрование таких двусловных кислот, раздельное титрование которых в воде невозможно.

В качестве примера приводим график титрования 0,1 N фумаровой кислоты в воде 50%- и 90%-ном ацетоне 0,6 N этилатом лития. Из рис. 7 следует, что в ацетоноводных растворах раздельное титрование становится возможным.

Такие же результаты получились при титровании о-фталевой и малоновой кислот.

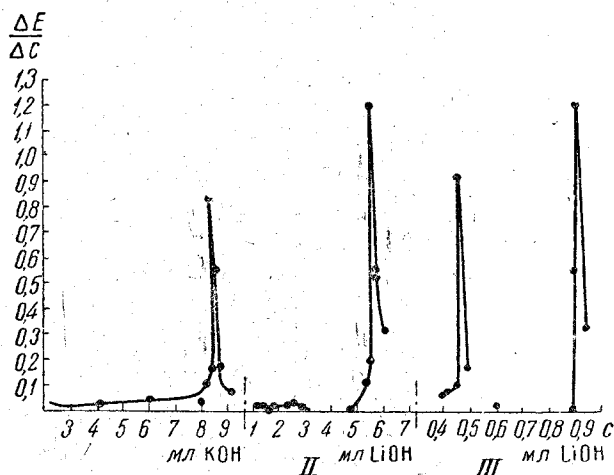


Рис. 7. Титрование 0,1 N фумаровой кислоты 0,5 N этилатом лития

I — в воде, II — в 50%-ном ацетоне, III — в 90%-ном ацетоне

Для характеристики приводим в табл. 3 величины  $\Delta pK = pK_{II} - pK_I$  этих кислот в воде и ацетоноводных смесях.

д) Титрование солей по вытеснению. Титрование солей по вытеснению подобно раздельному титрованию смеси кислот. В обоих случаях крутизна кривой определяется различием в сродстве протона аниону — более сильной и более слабой кислоты. Точность ти-

титрования определится отношением  $K_I/K_{II}$  — констант диссоциации вытесняемой ( $K_I$ ) и титрующей ( $K_{II}$ ) кислот.

ТАБЛИЦА 3

Влияние ацетона на двuosновные кислоты

| Ацетон<br>в % | $\Delta pK = pK_{II} - pK_I$ кислот |           |            |
|---------------|-------------------------------------|-----------|------------|
|               | о-фталевая                          | фумаровая | малеиновая |
| 0             | 2,2                                 | 1,6       | 4,6        |
| 50            | 4,0                                 | 3,4       | 6,08       |
| 90            | 4,5                                 | 4,9       | 7,45       |
| 100           | 5,35                                | —         | —          |

Исследование показало, что уже в 70%-ном ацетоне титруются соли почти всех карбоновых кислот. Только при титровании солей трихлоруксусной кислоты необходимо повысить содержание ацетона до 90%. Приводим рис. 8 и 9, из которых следует преимущества титрования солей в ацетоноводных смесях.

Из исследования следует, что применение дифференцирующего растворителя (ацетона) заметно расширяет возможности титрования солей карбоновых кислот по методу вытеснения, распространяя его на соли сильных карбоновых кислот с константами порядка  $10^{-1}$ , т. е. на соли кислот в 10 000 раз более сильные, чем в воде.

В связи с тем, что дифференцирующее действие растворителей проявляется различно по отношению к кислотам различной природы, мы в следующей работе с Бельговой [22] исследовали возможность титрования солей кислот различной природы в ацетоноводных растворах. Цель этой работы состояла в выяснении предельной силы кислот различной природы, соли которых могут титроваться по вытеснению.

Мы установили, что в 80%-ном ацетоне соотношение  $K_{II}/K_I$  увеличивается для алифатических карбоновых кислот в 1000 раз, ароматических в 360 раз, для нитрофенолов и производных барбитуровой кислоты в 35 и 28 раз, нитрофенолов в 7 раз.

В соответствии с этими данными в различной степени улучшаются условия титрования.

В работе с Тартыло [23] мы исследовали условия титрования ацетатов. В этом случае оказалось возможным улучшить условия титрования применением спиртов и смесей с более низким содержанием ацетона.

е) Титрование смесей солей по вытеснению. Совместно с Шварцманом [24] мы разработали условия титрования салицилата, бензоата и бикарбоната и их смесей.

Титрование солей ароматических карбоновых кислот в воде затруднено

Этому вопросу мы посвящали несколько работ, в которых были выяснены условия титрования солей кислот различной природы. Прежде всего мы исследовали возможность прямого титрования солей алифатических карбоновых кислот. В работе с Бельговой [21] мы произвели титрование солей одноосновных и многоосновных карбоновых кислот с систематически увеличивающимися константами диссоциации в ацетоноводных растворах.

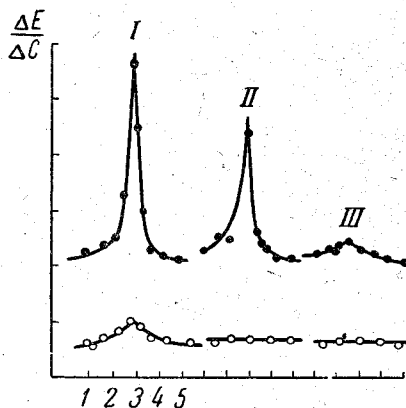


Рис. 8. Титрование 0,01 N растворов ацетата Na — I; хлорацетата Na — II; дихлорацетата Na — III

● — в ацетоноводной среде ○ — в водном растворе

не только их сравнительно большими константами, но и их плохой растворимостью. Увеличение растворимости в ацетоноводных смесях улучшает условия титрования, так как делает более устойчивым потенциал системы.

Раздельное титрование двух солей по вытеснению подобно титрованию смеси трех кислот.

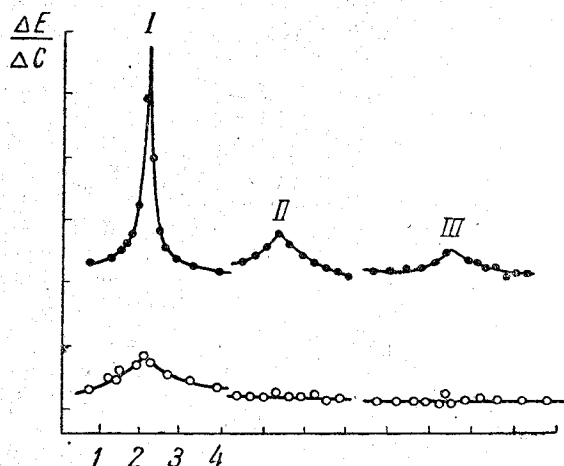


Рис. 9. Титрование 0,01 N растворов янтарнокислого Na—I; виннокислого Na—II; щавелевокислого Na—III

● — в ацетоноводной среде; ○ — в водном растворе

Точность титрования в первой точке эквивалентности определяется отношением констант двух вытесняемых кислот, а точность титрования во второй точке — отношением константы более сильной кислоты к константе титрующей кислоты.

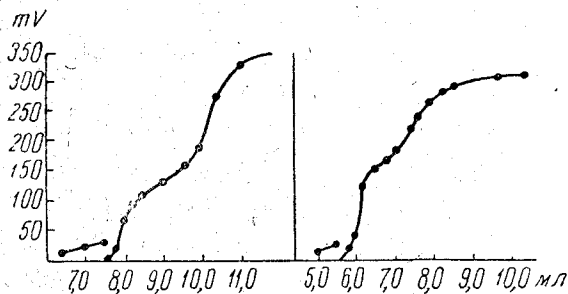


Рис. 10. Н а л е в о. Титрование смеси гидрокарбоната натрия (0,68N) в смеси с бензоатом натрия (0,12 N). Н а п р а в о. Титрование смеси натрийгидрокарбоната 0,62 N в смеси с салицилатом (0,18N). В 45%-ном ацетоне 0,5N соляной кислоты

Прибавление ацетона улучшает эти соотношения, что делает возможным раздельное титрование этих смесей. Для иллюстрации приводим рис. 10, который показывает возможность раздельного титрования смеси бензоата или салицилата с бикарбонатом.

В 1945 г. неводные растворы (смеси спиртов с углеводородами) применил для раздельного титрования Полит [25]; его работа во многом повторяет наши ранее опубликованные работы. Однако автор не ссылается на них и не дает теоретического обоснования своего метода.

В тех растворителях, для которых известны интервалы перехода инди-

каторов, все приведенные выше титрования можно производить с индикаторами. Однако в этом случае точность титрования будет ниже.

### Выводы

В работе установлено, что в рационально выбранном растворителе возможно титрование любых кислот и оснований, даже самых слабых, возможно раздельное титрование любой смеси кислот различной природы, возможно во многих случаях раздельное титрование двуосновных кислот, а также титрование любой соли органических кислот по вытеснению.

Рациональный выбор растворителя должен основываться на данных о произведениях ионов среды и константах диссоциации кислот или оснований.

Поступила в редакцию  
15. IV. 1948

### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. S. Roller, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1 (1928), **54**, 3485 (1932); **57**, 98 (1935).  
<sup>2</sup> А. И. Шатентшейн, Ж. физ. хим. **10**, 777 (1937); Усп. хим. **16**, 548 (1947).  
<sup>3</sup> I. T. Pinkston, H. F. Briscoe, J. Phys. Chem. **46**, 469 (1942); <sup>4</sup> N. F. Hall, I. B. Conant, N. F. Hall, J. Am. Chem. Soc. **49**, 3047, 3060 (1927). <sup>5</sup> S. Kilpi, M. Puranen, Z. Phys. Chem., Abt. A, **187**, 276 (1940). <sup>6</sup> J. Russell A. E. Cameron, J. Am. Chem. Soc. **58**, 774 (1936). <sup>7</sup> J. C. Oppenheim, Soc. Chem. Ind. Victoria Proc. **45**, 647 (1945); цит. по Chem. Abst. **40**, 8366 (1946). <sup>8</sup> М. Усанович, ЖРХ, **11**, 957 (1941). <sup>9</sup> T. Schlemmer, H. Koch, Arch. Pharm. **272**, 394 (1934).  
<sup>10</sup> И. Я. Шаферштейн, Ю. С. Хавкини Н. А. Измайлов Труды Укр. ин-ту эксп. фарм. **1**, 122 (1937). <sup>11</sup> W. D. Treadwell, J. Bergslund, Helv. Chim. Acta **28**, 945 (1945). T. G. Löning, W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta **28**, 1057 (1945). <sup>12</sup> Н. А. Измайлов, Бюллетень Всесоюзного Менделеевского Общества **9**, 2 (1939). <sup>13</sup> Н. А. Измайлов, М. Н. Шустов и Н. Водорез, ЖОХ **9**, 598 (1939). <sup>14</sup> А. М. Шкодин, ЖОХ **10**, 1694 (1940). <sup>15</sup> R. S. Ains, R. Palfе, Trans. Farad. Soc. **39**, 102 (1943). <sup>16</sup> Н. А. Измайлов и И. Ф. Збара, Сборник работ по физич. химии, изд. АН СССР **310** (1947). <sup>17</sup> Н. А. Измайлов и О. Подгорная, Труды Ин-та химии ХГУ т. **9**. <sup>18</sup> R. N. Evans a. I. E. Davенпорт, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1920 (1937). <sup>19</sup> R. Gall, C. Lynch, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1153 (1942). <sup>20</sup> Н. А. Измайлов и Л. Стеценко, Труды Ин-та химии ХГУ т. **9**. <sup>21</sup> Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова, ЖОХ **9**, 453 (1939). <sup>22</sup> Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова, Сборник работ по физ. химии, изд. АН СССР, **301** (1947). <sup>23</sup> Н. А. Измайлов и Ю. Тартыло, Фармация **9**, 1 (1939). <sup>24</sup> Н. А. Измайлов и А. Шварцман, Укр. хим. журн. **7**, 375 (1937). <sup>25</sup> S. R. Palit, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 246 (1946).