

СВОЙСТВА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

III. ТИТРОВАНИЕ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ В БЕЗВОДНОЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЕ

А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Ранее нами [1,2] указывалось, что безводная муравьиная кислота представляет интерес как растворитель, отличающийся высокой диэлектрической постоянной (ДП-57). Солевой эффект в этом растворителе невелик и этим муравьиная кислота выгодно отличается от уксусной кислоты.

Было показано [1], что в муравьиной кислоте сила слабых оснований значительно увеличивается. Например, теобромин имеет в воде pK 13,89, тогда как в муравьиной кислоте pK 0,69. Такое значительное увеличение силы слабых оснований позволяет производить в муравьиной кислоте кислотно-основное титрование с достаточной аналитической точностью, в то время как в воде титрование слабых оснований невозможно. Преимущества неводных растворителей для аналитических целей подробно рассмотрены Измайловым [2].

В упомянутой уже работе мы исследовали влияние безводной муравьиной кислоты на силу слабых в воде оснований (pK 8—13,8).

В данной работе приведены результаты исследования влияния этого растворителя на средние и сильные основания. Наряду с этим для сравнения была взята мочеви́на—практически нейтральное в водных растворах вещество (pK 13,82).

Как и в предыдущей работе [1], муравьиная кислота тщательно обезвоживалась по принятой нами методике и проверялась по электропроводности ($\kappa = 7,0 \cdot 10^{-5}$).

В качестве оснований были взяты очищенные диэтиламин, кодеин, морфин и мочеви́на. 0,1 M растворы этих оснований потенциометрически титровались 0,2 M раствором толуолсульфоновой кислоты в этом же растворителе. Индикаторным электродом служил хингидроновый электрод, пригодность которого для этих целей уже доказана [5,1].

Цепь составлялась следующим образом:



Схема сосуда для титрования представлена на рис. 1. Половина солевого мостика заполнялась агар-агаром в насыщенном растворе KCl. Так как сопротивление ячейки оказалось все-таки значительным, титрование производилось при помощи лампового потенциометра Измайлова [3].

На рис. 2 представлены кривые потенциометрического титрования перечисленных оснований. Они показывают, что слабые основания (кодеин и морфин) и весьма слабое основание—мочеви́на в безводной муравьиной кислоте титруются, как и сильное основание—диэтиламин. Это указывает на нивелирующее действие муравьиной кислоты по отношению к основаниям.

Слабые основания благодаря протогенным свойствам растворителя увеличивают свою силу.

Для количественной оценки влияния муравьиной кислоты на силу оснований мы вычислили pK оснований по скачкам потенциала в точке

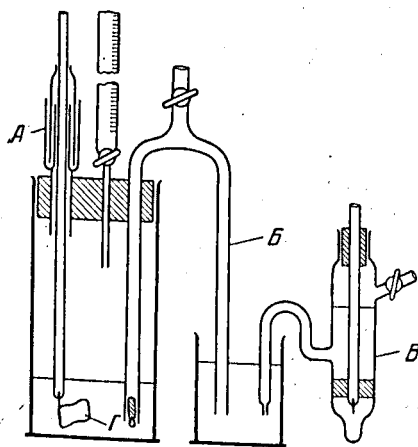


Рис. 1. Сосуд для титрования:

А — ртутный затвор; Б — электролитический мост; В — каломелевый электрод; Г — платиновый электрод

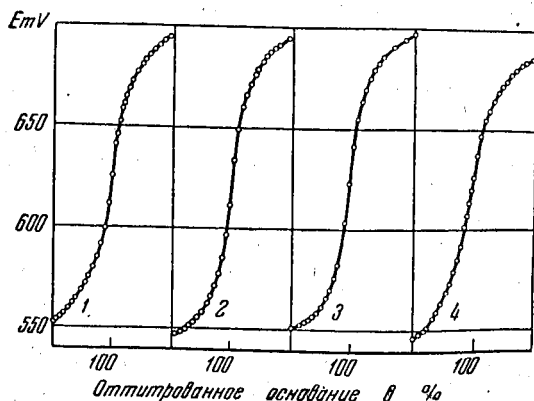


Рис. 2. Кривые титрования оснований толуолсульфоновой кислотой:

1 — диэтиламин; 2 — морфин; 3 — кодеин; 4 — мочеви́на

эквивалентности, определив скачки из кривых титрования. Расчет производился по формуле Роллера [4] для ошибок титрования:

$$\varepsilon = \pm 200 \sqrt{k} \sin h\Delta,$$

где ε — наперед заданная ошибка титрования в процентах; Δ — умноженный на 0,158 скачок потенциала в милливольтках, соответствующий заданной ошибке титрования, $k = \frac{K_i}{K_b C_b}$, где K_i — ионное произведение среды; K_b — константа основания (искомая величина); C_b — концентрация основания.

Ионное произведение вычислено из кривых титрования по формуле [5]:

$$pK_i^c = \frac{E_{ab}}{0,058} - \lg C_a C_b,$$

где E_{ab} — скачок потенциала от концентрации основания C_b до любой точки в кислой области, концентрации кислоты в которой обозначается через C_a . Все точки в основной области отнесены к одной точке в кислой области и, наоборот, все точки в кислой области отнесены к одной точке в основной области.

Среднее значение pK_i^c из кривых титрования различных оснований оказалось равным 5,28. В эту величину pK_i была внесена поправка на солевую ошибку по формуле:

$$pK_i = pK_i^c + 2A\sqrt{\mu},$$

где $A = 0,5 \left(\frac{D_{H_2O}}{D_{HCOOH}} \right)^{1/2}$, D — диэлектрическая постоянная, μ — ионная сила. Исправленное значение pK 5,77 было принято для вычисления pK оснований по вышеприведенной формуле Роллера. Поправка на степень диссоциации не вошла, так как исследованные основания и

применявшиеся для титрования кислоты (HClO_4 и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) в наших концентрациях являются в муравьиной кислоте практически полностью диссоциированными.

В таблице приведены найденные нами из кривых титрования значения pK оснований в безводной муравьиной кислоте и в воде. Последние заимствованы из справочника Лурье [6]. Для сравнения в таблице приведены также pK ранее [1] исследованных оснований*.

Основания	pK_b в HCOOH	pK_b в H_2O
Диэтиламин	0,74	2,90
Кодеин	0,81	6,05
Морфин	0,84	6,13
Мочевина	1,25	13,82
Муравьинокислый натрий*	0,63	—
Пиридин	0,45	8,69
Бензидин	0,75	9,03; 10,25
Анилин	0,44	9,40
β -Нафтиламин	0,58	9,88
α -Нафтиламин	0,88	10,08
Гликокол	0,58	—
Кофеин	0,78	13,39
Теобромин	0,69	13,89

Интересно отметить, что pK достаточно сильного в воде основания диэтиламина в муравьиной кислоте уменьшается незначительно, в то время как pK очень слабого основания мочевины уменьшается на 12,5 единицы.

По сравнению с водой улучшение условий титрования в муравьиной кислоте, по Измайлову [2], объясняется уменьшением отношения $\frac{K_i}{K_b}$. В данном случае имеет место увеличение K_i , но K_b при этом увеличивается в большей степени, чем K_i .

Выводы

Исследовано влияние безводной муравьиной кислоты на силу сильных и слабых оснований. Показано, что сила слабых оснований в этом растворителе увеличивается настолько значительно, что они титруются как сильные основания с достаточной аналитической точностью. Вычислены константы диссоциации ряда оснований в муравьиной кислоте.

Поступила в редакцию
17. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. Н. Дзюба, ЖОХ 20, 1999 (1950). ² Н. А. Измайлов, Ж. анал. хим. 4, 267 (1949); 4, 275 (1949). ³ Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Ж. физ. хим. 20, 165 (1946). ⁴ P. S. Roller, J. Am. Chem. Soc. 54, 3485 (1932). ⁵ L. P. Hammett, N. Dietz, J. Am. Chem. Soc. 52, 4795 (1930). ⁶ Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков: Госхимиздат. Москва 1947 г.

* В цитированной работе [1] допущена ошибка в вычислении pK_b . В этой статье в табл. 1 приведены исправленные значения pK_b .