

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ КИСЛОТ

I. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ ПО МЕТОДУ ВЫТЕСНЕНИЯ В ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. А. Измайлов и М. А. Белмова

Лаборатория физической химии Украинского института экспериментальной фармации
Харьков

По Вальдену¹ растворители делятся на нивелирующие (те, в которых степень диссоциации солей примерно одинакова) и дифференцирующие (растворители, в которых соли обнаруживают индивидуальные свойства, диссоциируя в этих растворителях в различной степени). Ацетон, согласно Вальдену, является для солей одним из типичных дифференцирующих растворителей.

Точно так же ряд органических растворителей являются дифференцирующими и по отношению к кислотам². Известно, что ацетон является таким дифференцирующим растворителем. Диссоциация карбоновых кислот заметно понижается в ацетоноводных растворах; в то время как диссоциация минеральных кислот изменяется сравнительно мало.³

Дифференцирующим действием растворителей и, в частности, дифференцирующим действием ацетона можно воспользоваться для расширения возможности титрования по методу вытеснения.

В водных растворах титрование по этому методу возможно только для солей слабых кислот. При употреблении дифференцирующих растворителей, которые, понижая силу вытесняемой кислоты, например карбоновой, не влияют на силу титрующей (минеральной кислоты), возможно распространить область применения этого метода и на соли сильных кислот.

Согласно Кольтгофу⁴ титрование 1 н. растворов солей по вытеснению возможно с точностью до 0.5%, если P_k вытесняемой кислоты не меньше 5, титрование 0.1 н. растворов при $P_k \geq 6$, титрование 0.01 н. растворов при $P_k \geq 7$.

В табл. 1 приведена точность различных методов титрования (процент ошибки), в зависимости от концентрации соли и P_k вытесняемой кислоты.

Ошибку титрования с индикатором мы рассчитали, принимая, согласно Кольтгофу,⁵ что установление рН точки эквивалентности (при титровании со

ТАБЛИЦА 1

Рк	Ошибка при титровании с индикаторами в %			Ошибка потенциометрического титрования в %		
	1.0 н. растворы	0.1 н. растворы	0.01 н. растворы	1.0 н. растворы	0.1 н. растворы	0.01 н. растворы
3	4	10	20	1	2.5	5
4	1.3	4	10	0.3	1	2.5
5	0.47	1.3	4	0.12	0.3	1
6	—	0.47	1.3	—	0.12	0.3
7	—	—	0.47	—	—	0.12

свидетелем) возможно с точностью до 0.2 рН. Для потенциометрического титрования мы приняли, что установление рН точки эквивалентности возможно с точностью до 0.05 рН (2—3 мВ) и, следовательно, точность потенциометрического титрования в четыре раза больше индикаторного.

Roller⁶ принимает среднюю ошибку титрования с индикатором 0.2 рН (без свидетеля), 0.1 рН со свидетелем. Для потенциометрического титрования по точке перегиба Roller также принимает в 3—4 раза большую точность.

Для выяснения условий титрования солей по методу вытеснения кроме указанных выше данных о точности титрования в связи с точностью установления рН точки эквивалентности следует также учесть расхождения между точкой эквивалентности и точкой перегиба.

Согласно Roller⁷ эти отклонения могут привести к ошибкам большим, чем 0.3%, если произведение из константы титруемой кислоты или титруемого основания на их концентрацию меньше чем 10^{-11} . С дальнейшим уменьшением произведения, ошибки сильно возрастают. Для солей, пользуясь константой гидролиза, находим, что ошибки в 0.3% наступают для 0.01 н. растворов, если константа кислоты, которая образует соль больше 10^{-5} , для 0.1 н. растворов при K большей 10^{-4} .

Задачей настоящей работы является расширение указанных пределов титрования по методу вытеснения путем понижения константы диссоциации вытесняемой кислоты дифференцирующим растворителем.

Обычно органические растворители применяются в качестве среды при титровании кислот, нерастворимых в воде.^{8,9} Дифференцирующее действие растворителей при кислотно-щелочном титровании использовано чрезвычайно мало. Из работ, близких к этому направлению, следует отметить работы Schlemmer и Koch'a,¹⁰ также Linderström-Lang'a,¹¹ посвященные титрованию алкалоидов в неводных растворителях. В последнее время Wooten и Ruehle¹² применяли бутанол в качестве среды при раздельном титровании смесей солей трихлоруксусной (дихлоруксусной) кислоты с уксусной кислотой. Evans и Davenport¹³ воспользовались дифференцирующим действием бутанола для раздельного титрования смеси никриновой и бензойной кислот. Дифференцирующее действие растворителя при титровании солей по методу вытеснения впервые было использовано Измайловым и Шварцманом³ для раздельного титрования карбоната и бензоата (или салицилата) натрия в смеси.

Цель настоящей работы состоит в выяснении предела приложимости данного метода, т. е. определении того предельного (наименьшего) значения R_k карбоновых кислот, при котором еще возможно титрование их солей по методу вытеснения в ацетоноводных средах, а также в выяснении степени дифференцирующего действия ацетона на кислоты различной силы, но одного строения.

Этот вопрос мы рассмотрели для ацетоноводных смесей различных концентраций и выяснили точность титрования в зависимости от концентрации соли, константы вытесняемой кислоты и состава ацетоноводной смеси.

В качестве объектов титрования мы избрали ряд солей кислот жирного ряда, близких по своему строению, но с систематически изменяющейся величиной константы диссоциации. Перечень кислот и значение их констант даны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Название кислоты	Значение констант диссоциации		
	K_1	K_2	K_3
Уксусная кислота	1.86×10^{-5}	—	—
Хлоруксусная кислота	1.55×10^{-3}	—	—
Дихлоруксусная кислота	5.8×10^{-2}	—	—
Трихлоруксусная кислота	1.3×10^{-1}	—	—
Янтарная кислота	6.5×10^{-5}	2.7×10^{-6}	—
Винная кислота	9.7×10^{-4}	2.8×10^{-4}	—
Щавелевая кислота	5.7×10^{-2}	6.1×10^{-5}	—
Лимонная кислота	8×10^{-4}	1.77×10^{-5}	3.9×10^{-7}

Титрование во всех случаях производилось потенциометрически (классическим методом) с хингидронным электродом. Потенциал хингидронного электрода в ацетоноводных средах устойчив, на что указывает ряд авто-ров.¹⁴

Для того чтобы оценить влияние дифференцирующего растворителя на кислоты с различными константами диссоциации, мы провели титрование солей перечисленных выше кислот в одинаковых условиях. Во всех случаях 0.01 н. растворы солей в 70% ацетоноводной смеси (процент ацетона объемный) титровались 0.01 н. ацетоновым раствором соляной кислоты. Избранные нами условия диктовались сравнительно малой растворимостью некоторых солей в ацетоноводных средах.

На рис. 1 и 2 представлены дифференциальные кривые титрований в ацетоноводной среде и параллельно — в водных растворах для тех же концентраций реагентов.

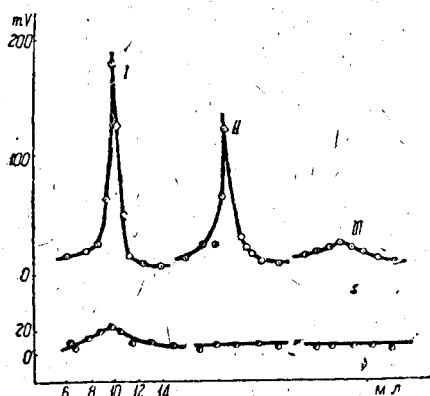


Рис. 1. Титрование 0.01 н. растворов: ацетата натрия (I), хлорацетата натрия (II) и дихлорацетата натрия (III) 0.01 н. HCl.

○ — в 70% ацетоне; ● — в водном растворе.

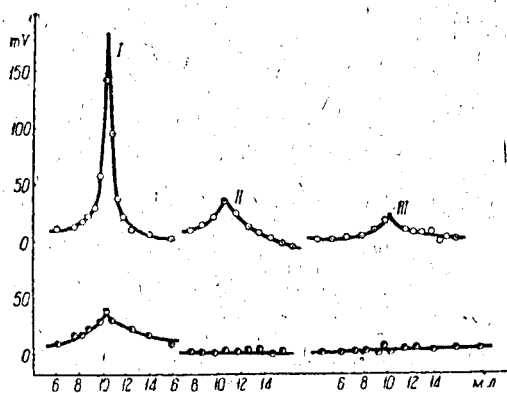


Рис. 2. Титрование 0.01 н. растворов: лимоннокислого натрия (I), виннокислого натрия (II) и щавелевокислого калия (III) 0.01 н. HCl.

○ — в 70% ацетоне; ● — в водном растворе.

Преимущество титрования в дифференцирующих растворителях явствует из рассмотрения рисунков; все кривые титрования в ацетоноводных растворах имеют заметный максимум в точке эквивалентности; в кривых, соответствующих водным растворам, конец титрования (точка эквивалентности) вырисовывается гораздо менее четко, а в ряде случаев характерный для дифференциальных кривых максимум отсутствует вовсе.

Титрование моно- и дихлоруксусной кислот в водном растворе не сопровождается скачками потенциала, в ацетоноводных растворах для обеих кислот имеют место заметные скачки. Такие же соотношения и для двухосновных кислот. Титрование винной и щавелевой кислот в водном растворе не сопровождается скачком, в отличие от ацетоновых растворов, где наблюдаются заметные скачки потенциала на дифференциальных кривых.

Величина скачка (приращения) потенциала вблизи точки эквивалентности зависит от константы диссоциации вытесняемой кислоты. Мы воспользовались этой зависимостью для количественной характеристики влияния дифференцирующего растворителя на силу вытесняемой кислоты. Кривая, представленная на рис. 3, отображает зависимость между R_k вытесняемой кислоты и скачком потенциала вблизи точки эквивалентности. Под скачком потенциала вблизи точки эквивалентности мы здесь (и в дальнейшем) подразумеваем изменение потенциала в интервале между точкой эквивалентности и 1% за (или перед) точкой эквивалентности и обозначаем эту величину $\left(\frac{\Delta E}{\Delta C}\right)_{1\%}$. Данные для нанесения кривой рис. 3 взяты из таблицы, приведенной Кольтофом.⁵

Пользуясь этой кривой, мы, по найденным нами из кривых титрования величинам $\left(\frac{\Delta E}{\Delta C}\right)_{10\%}$, определили условные константы диссоциации вытесняемых кислот в соответствующих ацетоноводных средах. Эти величины, не представляя собою истинных констант диссоциации кислот в ацетоноводной среде, полностью характеризуют соотношение между константами диссоциации титрующей и вытесняемой кислот в данной среде.

В графе 3 табл. 3 приведены найденные нами значения показателей условных констант (Pk_a). Эти значения отвечают составу ацетоноводной смеси в момент эквивалентности (т. е. примерно 85 объемным процентам ацетона.)

ТАБЛИЦА 3

Титруемая соль	Pk вытесняемой кислоты в воде	Pk вытесняемой кислоты в 85% ацетоне	Ошибка титрования в 0.01 н. водном растворе в %	Ошибка титрования в 0.01 н. ацетоноводном растворе (85% ацетон) в %
Уксуснокислый натрий	4.73	7.2	1.35	0.08
Хлоруксуснокислый натрий	2.81	6.5	10	0.22
Дихлоруксуснокислый натрий	1.24	4.6	Титрование невозможно	1.5
Трихлоруксуснокислый натрий	0.88		Титрование невозможно	
Янтарнокислый натрий	4.18; 4.57	6.85	2.7	0.15
Виннокислый калий-натрий	8.01; 8.55	5.2	10	0.75
Щавелевокислый натрий	1.24; 4.21	4.6	Титрование невозможно	1.5
Лимоннокислый натрий	8.1; 4.75; 6.41	5.8	10	0.48

Из таблицы следует, что даже такая сильная кислота, как дихлоруксусная (Pk 1.24) в ацетоноводном растворе указанной концентрации ведет себя как кислота с Pk 4.6 в водном растворе. Уксусная кислота ведет себя подобно кислоте с Pk 7.2, монохлоруксусная — как кислота с Pk 6.5 и т. д.

Ошибка титрования определялась изменением концентрации вблизи точки эквивалентности в связи с изменением потенциала на 3 mV и выражалась в процентах. 3 mV (или 0.05 pH) — принятая нами точность потенциометрического титрования. (Измерение потенциала производится с точностью до 1.5 mV.)

Точность титрования тем больше, чем больше скачок потенциала в точке эквивалентности. В графах 4 и 5 табл. 3 дано сравнение ошибки титрования в водных и ацетоноводных растворах. Данные табл. 3 вычислены на основании рис. 1 и 2.

Из рисунков и из данных таблиц следует, что в 70% ацетоне титрование солей уксусной и монохлоруксусной кислот происходит с достаточной точностью, — 0.08 и 0.22%, в то время как в водном растворе титрование уксуснокислого натрия возможно с точностью до 1.5%, а хлоруксуснокислого натрия — с точностью до 10%; то же относится к янтарнокислому натрию, виннокислому натрию и другим солям.

Скачок потенциала (высота дифференциальной кривой) в случае дихлоруксуснокислого натрия имеет небольшую величину. Точность титрования все же 1.5%, в то время как в водных растворах титрование невозможно вовсе.

Для трихлоруксуснокислого натрия мы не получили характерной дифференциальной кривой в 70% ацетоне. Однако увеличением концентрации ацетона можно достигнуть значительного возрастания скачка потенциала и, соответственно, повышения точности титрования (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Титруемая соль	Рк вытесняемой кислоты в воде	Рк вытесняемой кислоты в 97% ацетоне	Ошибка титрования в ацетоновом растворе в %	Примечание
Дихлоруксуснокислый натрий	1.24	6.45	0.25	В водных растворах титрование невозможно
Трихлоруксуснокислый натрий	0.88	5.0	1	

Из данных таблицы следует, что в 95% ацетоновом растворе титрование дихлорацетата возможно с точностью 0.25%, трихлорацетата с точностью до 1%, в то время, когда в водных растворах титрование невозможно.

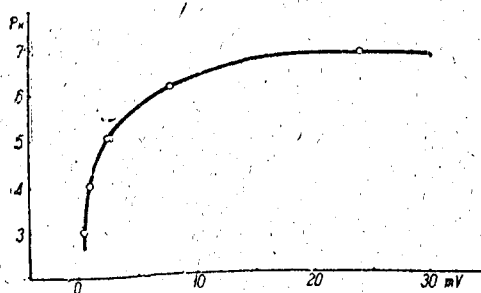


Рис. 3.

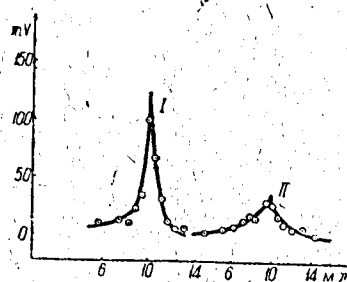


Рис. 4. Титрование 0.01 н. дихлорацетата натрия (I) и 0.01 н. трихлорацетата натрия (II) в 95% ацетоне 0.01 н. ацетоновым раствором HCl.

На рис. 4 приведены кривые титрования 0.01 н. растворов ди- и трихлоруксуснокислого натрия в 95% ацетоне — ацетоновым раствором 0.01 н. соляной кислоты.

Следует отметить, что с повышением концентрации ацетона константа вытесняемой кислоты заметно понижается — так, в 85% ацетоне условная константа дихлоруксусной кислоты $10^{-4.6}$, а в 97% ацетоне $10^{-6.45}$, чем и объясняется заметное улучшение условий титрования с увеличением концентрации ацетона.

На рис. 2 изображены кривые титрования солей двухосновных кислот — янтарной, винной и щавелевой.

В водных растворах характерный скачок потенциала наблюдается лишь для янтарнокислого натрия. В ацетоноводных растворах он имеет место во всех случаях.

Все перечисленные выше соли двухосновных кислот титруются в ацетоноводных растворах (так же, как и в водных растворах) подобно солям одноосновных кислот. Вследствие близости между собой первой и второй констант диссоциации этих кислот кривые титрования имеют лишь один максимум.

Помимо уже описанной серии титрований 0.01 н. растворов солей в 70% ацетоне, мы производили ряд титрований перечисленных выше солей в различных концентрациях (от 0.35 н. до 0.01 н.). Состав ацетоноводной смеси, в кото-

рой производилось титрование, в большинстве случаев определялся растворимостью соли.

На рис. 5 приведены дифференциальные кривые титрования хлорацетата натрия. Из данных рисунка следует, что несмотря на ухудшение условий титрования при уменьшении концентрации соли титрование в менее концентрированных растворах все же происходит лучше (сопровождается большим скачком потенциала) вследствие увеличения содержания ацетона.

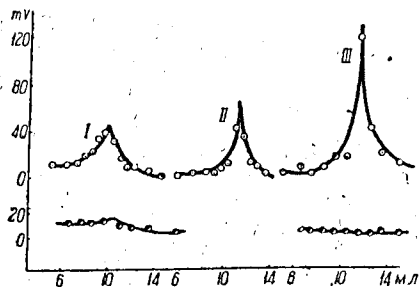


Рис. 5. Титрование растворов хлорацетата натрия:

I — 0.25 н. в 50% ацетоне — 0.5 н. HCl в 50% ацетоне; II — 0.01 н. в 65% ацетоне — 0.1 н. HCl в ацетоне; III — 0.01 н. в 90% ацетоне — 0.01 HCl в ацетоне. ○ — в ацетоноводных средах; ● — в водном растворе.

Особый интерес представляет сопоставление кривых III и II. Как видно из рис. 5, в этом случае титрование в водном растворе вовсе не сопровож-

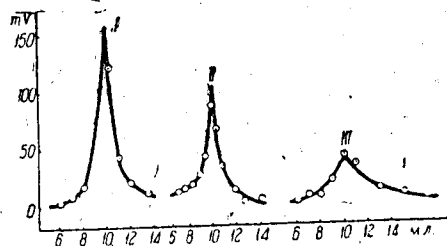


Рис. 6. Титрование 0.01 н. хлорацетата натрия 0.01 н. HCl:

I — в 90% ацетоне; II — в 70% ацетоне; III — в 65% ацетоне.

дается скачком потенциала в точке эквивалентности, а в ацетоноводном растворе скачок потенциала резко выражен.

На рис. 6 наглядно показано возрастание величины скачка потенциала в связи с увеличением содержания ацетона. Концентрация хлорацетата натрия во всех титрованиях, представленных на рис. 6, оставалась постоянной.

На рис. 7 изображены кривые титрования янтарнокислого натрия.

Высота дифференциальных кривых титрования (следовательно, и ска-

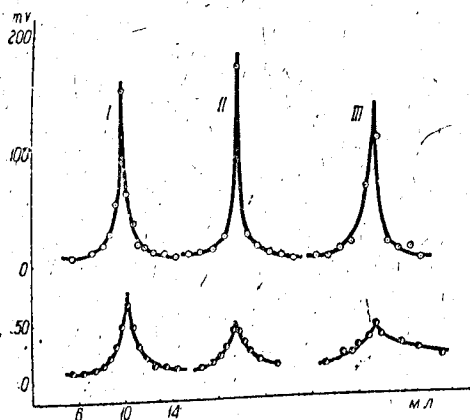


Рис. 7. Титрование растворов янтарнокислого натрия:

I — 0.25 н. в 50% ацетоне — 0.5 н. HCl в 50% ацетоне; II — 0.1 н. в 70% ацетоне — 0.1 н. HCl в 90% ацетоне; III — 0.01 н. в 80% ацетоне — 0.1 н. HCl в 90% ацетоне. ○ — в ацетоноводных средах; ● — в водном растворе.

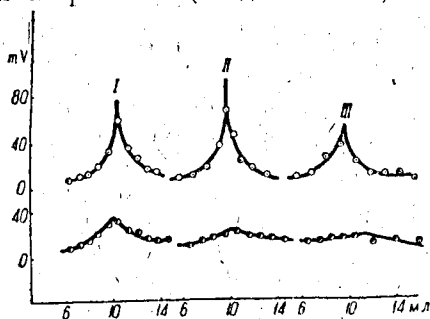


Рис. 8. Титрование растворов цитрата натрия:

I — 0.35 н. в 50% ацетоне — 0.5 н. HCl в 50% ацетоне; II — 0.1 н. в 45% ацетоне — 0.1 н. HCl в 90% ацетоне; III — 0.01 н. в 70% ацетоне — 0.01 н. HCl в ацетоне. ○ — в ацетоноводных средах; ● — в водных растворах.

чок потенциала в точке эквивалентности) в случае водных растворов заметно уменьшается с уменьшением концентрации соли. Высота дифференциальных кривых титрования в ацетоноводных средах примерно одинакова. Из этого следует, что более концентрированные растворы соли можно титровать с той же точностью, применяя растворы с меньшим содержанием ацетона.

На рис. 8 представлены кривые титрований трехзамещенного лимоннокислого натрия. Из данных рис. 8 следует, что, подобно титрованию солей

двухосновных кислот и в случае трехосновной кислоты, титрование сопровождается лишь одним скачком потенциала — дифференциальная кривая имеет один максимум. Константы диссоциации лимонной кислоты настолько мало различаются между собою, что титрование лимоннокислого натрия в водных растворах сопровождается лишь одним скачком потенциала. Результаты проведенных нами титрований говорят за то, что в ацетоноводных растворах соотношение между константами лимонной кислоты изменяется незначительно.

Из результатов проведенных нами опытов следует, что в ацетоноводных растворах возможно достаточно точное титрование даже 0.01 н. растворов солей карбоновых кислот, константа диссоциации которых не превышает 10^{-2} .

Как мы уже указывали, титрование 0.01 н. водных растворов солей возможно с достаточной точностью, если константа диссоциации кислоты не превышает 10^{-7} . Таким образом применение дифференцирующего растворителя значительно расширяет возможность титрования солей по методу вытеснения, распространяя его на соли кислот с константой диссоциации в 10000 раз большей.

Выводы

1. Применение дифференцирующего растворителя (ацетона) значительно расширяет возможность титрования солей по методу вытеснения, распространяя его на соли сильных карбоновых кислот с константой порядка 10^{-1} .

Практически в ацетоне возможно достаточно точное прямое титрование солей всех алифатических карбоновых кислот.

2. Улучшение условий титрования в ацетоноводных средах происходит вследствие того, что ацетон, являясь дифференцирующим растворителем по отношению к кислотам, значительно понижает константы диссоциации вытесняемых кислот, сравнительно мало изменяя активность титрующей (соляной кислоты).

3. В 85% ацетоноводном растворе отношение между константами титрующей и вытесняемой кислот увеличивается примерно в 1000 раз, сравнительно с их соотношением в водном растворе.

Так, в 85% ацетоне:

Соль уксусной кислоты (Pk 4.7) титруется подобно соли кислоты с Pk 7.2.

Соль хлоруксусной кислоты (Pk 2.8) " " " " Pk 6.5.

Соль дихлоруксусной кислоты (Pk 1.24) титруется подобно соли кислоты с Pk 4.6.

4. В ацетоноводных средах, в которых содержание ацетона превосходит 85% соотношение констант титрующей и вытесняемой кислот еще больше увеличивается.

Так, в 97% ацетоне:

Соль дихлоруксусной кислоты (Pk 1.24) титруется подобно соли кислоты с Pk 6.45.

Соль трихлоруксусной кислоты (Pk 0.88) " " " " " Pk 5.0.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Walden und E. Bier. Z. Phys. Chem., 144, 269 (1929); P. Walden, L. Auerieth und E. Bier. Z. Phys. Chem., 160, 387 (1932); П. Вальден. Труды Юбил. Менделеевск. съезда, т. I, стр. 513 (1936), изд. Акад. Наук СССР. — 2. P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen. II Teil, S. 174 u. folg., Leipzig (1924). — 3. Н. А. Измайлов и А. Шварцман. Укр. Хим. жур., 12, 375 (1937); И. Я. Шаферштейн, Хавкин и Н. Измайлов. Труды Укр. инст. exper. фармации, т. I, 1938. — 4. И. Колетгоф. Объемный анализ, т. II, 161—163. Гос. Хим.-Тех. Изд. Ленинград 1932 г. — 5. Там же, стр. 162. — 6. P. S. Roller. J. Am. Soc., 54, 3485 (1932). — 7. P. S. Roller. J. Am. Soc., 50, 1 (1928). — 8. A. E. Ruehle. Ind. Eng. Ch. (an. Edit.), 10, 130 (1938). — 9. Baggesgaard-Rasmussen. Z. Anal. Ch., 105, 269 (1936). — 10. T. Schlemmer und Koch. Arch. d. Pharm., 324, 583 (1934). — 11. Linderström-Lang. Z. Anal. Ch., 96, 120 (1934). — 12. Wooten and Ruehle. Ind. Eng. Ch. (Anal. Edit.), 6, 449 (1934). — 13. Evans and Davenport. J. Am. Soc., 59, 1920 (1937). — 14. Pring. Zbl. II (1924); Trans. Faraday Soc., 19, 705 (1924); O. Tomiček and I. Feldman. Collect. Czechoslov. Chem. Communications, 6, 408 (1934).

Поступило в Редакцию

17 июля, 1938 г.