

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ КИСЛОТ

II. РАЗДЕЛЬНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ КИСЛОТ С БЛИЗКИМИ КОНСТАНТАМИ ДИССОЦИИАЦИИ В ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. А. Измайлов, М. Б. Шустова и Н. Водорез

Институт химии Харьковского государственного университета им. Горького

В предыдущих исследованиях^{1, 2} мы, воспользовавшись дифференцирующим действием ацетона по отношению к кислотам, расширили предел применимости метода титрования солей по вытеснению, распространив его на соли сильных карбоновых кислот.

В настоящем исследовании мы поставили себе целью выяснить дифференцирующие свойства других растворителей по отношению к кислотам и установить возможность использования их дифференцирующего действия для улучшения условий раздельного титрования смеси кислот.

Титрование смеси кислот в первой точке эквивалентности подобно титрованию солей по вытеснению, так как в обоих случаях титрование состоит в изменении равновесия между ионами водорода, слабым анионным основанием минеральной кислоты и сильным анионным основанием слабой кислоты. Следовательно, для раздельного титрования смеси кислот справедливы все данные о точности титрования солей по методу вытеснения, приведенные в первом сообщении в соответствии с положениями Кольтгофа³ и Roller'a.⁴

Из этих данных следует, что раздельное потенциометрическое титрование двух кислот — сильной и слабой — возможно с достаточной точностью, если K слабой кислоты не больше, чем 10^{-4} для 0.1 н. растворов, и не больше 10^{-5} при титровании 0.01 н. растворов.

Точность потенциометрического титрования смеси кислот определяется величиной скачка потенциала в первой точке эквивалентности. Величина этого скачка зависит от различия в силе кислот, образующих смесь. Если растворитель, понижая константу диссоциации одной из кислот (карбоновой), мало влияет на силу другой кислоты (минеральной), то в таком растворителе различие в константах диссоциации кислот будет возрастать. Это приведет к увеличению скачка потенциала и сделает возможным раздельное титрование смеси кислот с близкими константами диссоциации, титрование которых в водных растворах невозможно.

Величиной скачка потенциала в первой точке эквивалентности можно, как показано в первом сообщении, воспользоваться для суждения о силе дифференцирующего действия растворителей, вычислив из крутизны кривой так называемые условные константы диссоциации, которые представляют собой отношение константы кислоты, диссоциация которой подавляется, к константе минеральной кислоты.

Способы расчёта этой константы и точности титрования, а также литература о применении дифференцирующего действия растворителей при кислотно-щелочном титровании приведены в первом сообщении.

В настоящей работе мы исследовали дифференцирующее действие различных растворителей по отношению к смеси сильной минеральной кислоты (соляной) с сильными карбоновыми кислотами (моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты).

При выборе объектов мы руководствовались тем, что все эти кислоты, в том числе и соляная, относятся к псевдоэлектrolитам,⁵ т. е. являются веществами, которые в расплавленном состоянии не являются электролитами, а также тем, что этот ряд кислот мы исследовали в предыдущей работе. Выбранные нами карбоновые кислоты близки по строению; их константы систематически возрастают.

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.5 \cdot 10^{-3}; K_{\text{CHCl}_2\text{COOH}} = 5 \cdot 10^{-2}; K_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = 3 \cdot 10^{-1}.$$

В водных растворах ни одна из этих кислот не может быть отдельно оттитрована в смеси с соляной.

В качестве дифференцирующих растворителей мы выбрали кетоны, основываясь на том, что они являются типичными дифференцирующими растворителями по Вальдену.

Хотя спирты по их отношению к солям отнесены Вальденом к нивелирующим растворителям, мы все же провели титрование и в спиртах, так как ряд данных заставляет предполагать, что и спирты могут оказывать дифференцирующее действие по отношению к кислотам. Так, Wooten и Ruehle⁶ с успехом применили бутанол для отдельного титрования трихлоруксусной и дихлоруксусной кислот в смеси с уксусной. Evans и Davenport⁷ применили бутанол для отдельного титрования смеси пикриновой с бензойной кислотой.

Данные о константах диссоциации кислот в метиловом и этиловом спиртах,⁸ приведенные в табл. 1, также указывают, что спирты обладают некоторым дифференцирующим действием.

ТАБЛИЦА 1

Кислота	Константы диссоциации в воде	Константы диссоциации в метиловом спирте	Константы диссоциации в этиловом спирте
Соляная (условно)	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$0.9 \cdot 10^{-1} 1)$	$1.3 \cdot 10^{-2} 4)$
Трихлоруксусная	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-4} 2)$	$1.48 \cdot 10^{-6} 5)$
Дихлоруксусная	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$0.35 \cdot 10^{-5} 3)$	$6.57 \cdot 10^{-8} 6)$

Примечания. 1. Вычислено, пользуясь данными о степени диссоциации Goldschmidt'a и Thuesen'a. Цитир. по P. Walden: „Das Leitvermögen der Lösungen“, II Teil, 174. — 2. Данные H. Gill's (там же, стр. 175). — 3. Вычислено по данным Schall'a (там же, стр. 175), принимая, что λ_{∞} для CHCl_2COOH равна $175^{-1} \Omega$. — 4. Вычислено по данным Wildermann'a (там же, стр. 189). — 5 и 6. Данные H. Goldschmidt'a (там же, стр. 190).

Согласно данным ряда исследователей⁹ о распределении хлоруксусных кислот последние ассоциированы в бензоле и хлороформе; поэтому мы выбрали в качестве растворителей бензол, толуол и хлороформ, а также нитробензол.

Экспериментальная часть

Титрование производилось по классическому методу с хингидронным электродом; электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод. Для удобства в цепь последовательно включался нормальный элемент. Раствор при титровании механически перемешивался. Потенциал хингидронного электрода во всех кетонах и спиртах быстро устанавливается и достаточно стоек. В чистых бензольных хлороформенных и нитробензольных растворах потенциал хингидронного электрода не устанавливается. В этих случаях титрование производилось в смеси указанных растворителей с ацетоном или спиртом (в этих смесях потенциал устанавливается хорошо).

Все применявшиеся нами кислоты были достаточно чистыми.

Растворители очищались обычными способами. Полного удаления влаги мы не достигали, так как в результате нейтрализации растворители неизбежно увлажнялись.

Во всех случаях производилось титрование 10 мл смеси 0.1 н. растворов кислот, смешанных в эквивалентных количествах. Так как щелочь растворима

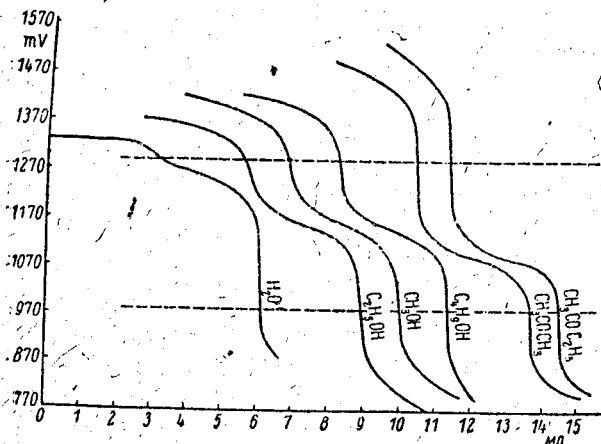


Рис. 1. Титрование смеси 0.1 н. раствора HCl с 0.1 н. раствором CH_2ClCOOH в различных растворителях — 0.2 н. раствором спиртовой щелочи.

соединением бутилового спирта (рис. 2). Титрование смеси соляной с дихлоруксусной кислотой в воде, изоамиловом и бензиловом спиртах, в ацетоне, метилэтил- и метилпропилкетонах (рис. 3). Данные об условных константах кислот в табл. 2;

Из рисунков следует, что в водных растворах перегиб на кривых титрования в первой точке эквивалентности имеет место только для смеси соляной с монохлоруксусной кислотой; однако и в этом случае ошибка титрования превышает 3%.

Спирты заметно улучшают условия титрования этой смеси; кривые титрования сопровождаются заметным скачком потенциала в первой точке эквивалентности. Ошибка титрования в метиловом спирте составляет всего лишь 0.16%, в этиловом 0.26%, в бутиловом 0.13%. Однако дифференцирующее действие спиртов уже недостаточно по отношению к смеси соляной с дихлоруксусной кислотой (ошибка титрования в этиловом спирте составляет 0.7%) и не проявляется вовсе по отношению к смеси соляной с трихлоруксусной кислотой. Кривые титрования этой смеси в изоамиловом и бензиловом спиртах так же, как и в воде, сопровождаются лишь одним скачком потенциала во второй точке эквивалентности.

Из приведенных в табл. 2 значений констант следует, что спирты увеличивают соотношение в константах титруемых кислот на 2.5—3 единицы в показателе степени. Наибольшее дифференцирующее действие оказывает бутиловый спирт, — в нем условная константа монохлоруксусной кислоты равна $10^{-5.9}$.

не во всех перечисленных растворителях, мы производили титрование 0.2 н. спиртовым раствором щелочи. Вследствие этого в первой точке эквивалентности раствор содержал всегда 25 объемных процентов этилового алкоголя. Как показал Baggsgard-Rasmussen¹⁰ для водных растворов, такое содержание спирта мало изменяет силу кислот, изменяя константу не более чем на 0.5 в показателе степени.

Титрование смеси соляной с монохлоруксусной кислотой мы провели в воде, метиловом, этиловом и бутиловом спиртах, в ацетоне и метилэтилкетоне (рис. 1). Титрование

в тех же растворителях, за исключением бутилового спирта (рис. 2). Титрование смеси соляной с дихлоруксусной кислотой в воде, изоамиловом и бензиловом спиртах, в ацетоне, метил-

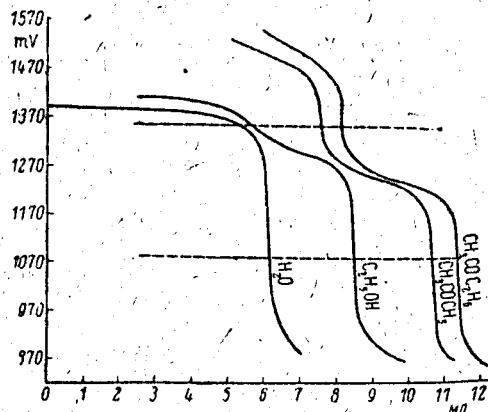


Рис. 2. Титрование смеси 0.1 н. раствора HCl с 0.1 н. раствором CHCl_2COOH в различных растворителях — 0.2 н. раствором спиртовой щелочи.

ТАБЛИЦА 2

№№ п. п.	Растворитель	Моноклоруксусная кислота		Дихлоруксусная кислота		Трихлоруксусная кислота	
		кон- станта	точность титр., ‰	кон- станта	точность титр., ‰	кон- станта	точность титр., ‰
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% этил. спирта + 50% бен- зола	—	—	—	—	$10^{-2.8}$	3.0
9	25% этил. спирта + 50% бен- зола	—	—	—	—	$10^{-3.4}$	1.5
10	75% ацетона + 25% бен- зола	—	—	—	—	$10^{-4.2}$	0.75
11	50% ацетона + 50% бен- зола	—	—	—	—	$10^{-3.9}$	1.0
12	75% ацетона + 25% то- луола	—	—	—	—	$10^{-4.8}$	0.43
13	50% ацетона + 50% то- луола	—	—	—	—	$10^{-4.8}$	0.43
14	25% ацетона + 75% то- луола	—	—	—	—	$10^{-4.4}$	0.66
15	50% метилэтилкетона + + 50% толуола	—	—	—	—	$10^{-4.8}$	0.43
16	50% метилпропилкетона + + 50% толуола	—	—	—	—	$10^{-4.6}$	0.6
17	50% ацетона + 50% хлоро- форма	—	—	—	—	$10^{-3.6}$	1.2
18	25% ацетона + 75% хлоро- форма	—	—	—	—	$10^{-4.2}$	0.75
19	50% ацетона + 50% нитро- бензола	—	—	—	—	$10^{-3.4}$	1.5
20	25% ацетона + 75% нитро- бензола	—	—	—	—	$10^{-3.5}$	1.4

Таким образом в этом растворителе титрование смеси моноклоруксусной кислоты с соляной происходит как титрование смеси кислот, константы которых различаются в 1000000 раз. Несколько меньше дифференцирующее действие метилового спирта. Условная константа равна $10^{-5.7}$. Еще меньше действие этилового спирта $K=10^{-5.2}$, что может быть объяснено большим содержанием воды в этиловом спирте, которая согласно Вальдену¹¹ даже в небольших количествах заметно увеличивает диссоциацию кислот в спиртах.

В бензиловом спирте так же, как и в других спиртах, титрование смеси соляной с трихлоруксусной кислотой сопровождается одним скачком потенциала; однако характер и величина скачка резко отличны от скачка потенциала в других растворителях. Смесь соляной и трихлоруксусной кислот титруется как смесь слабых кислот равной силы. Действительно, проведенные нами отдельно титрования соляной и трихлоруксусной кислот (рис. 4) показывают, что в бензиловом спирте обе кислоты титруются как кислоты слабые. Таким образом бензиловый спирт, подавляя диссоциацию обеих кислот, не может служить дифференцирующим растворителем.

Дифференцирующее действие кетонов больше дифференцирующего действия спиртов и проявляется ко всем смесям, в том числе и к смеси соляной с трихлоруксусной кислотой.

При титровании смеси соляной с монохлоруксусной кислотой скачок в первой точке эквивалентности становится больше скачка потенциала во второй точке эквивалентности. Это объясняется высоким дифференцирующим действием кетонов. Условная константа в ацетоне $10^{-6.8}$, в метилэтилкетоне 10^{-7} . Таким образом смесь этих кислот титруется в кетонах как смесь кислот в 10 000 000 раз различных по силе. Таким сильным дифференцирующим действием достигается высокая точность титрования. Ошибка в ацетоне 0.07%, в метилэтилкетоне 0.06%.

Заметным скачком потенциала в первой точке эквивалентности сопровождается также титрование смеси соляной с ди- и трихлоруксусными кислотами.

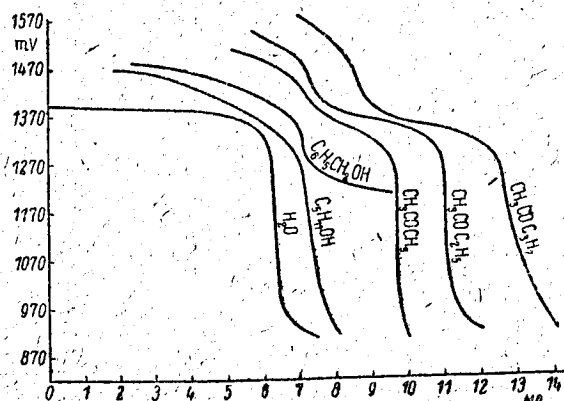


Рис. 3. Титрование смеси 0.1 н. раствора HCl с раствором CCl_3COOH в различных растворителях — 0.2 н. спиртовым раствором щелочи.

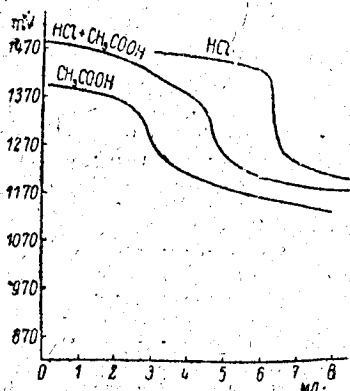


Рис. 4. Титрование 0.1 н. раствора HCl и 0.1 н. раствора CCl_3COOH и их смеси в бензиловом спирте 0.2 н. раствором спиртовой щелочи.

Точность раздельного титрования дихлоруксусной кислоты в ацетоне 0.15%, метилэтилкетоне 0.11. Точность раздельного титрования трихлоруксусной кислоты в ацетоне все же еще недостаточна: 1%. Но в метилэтилкетоне и в метилпропилкетоне достигается достаточная точность 0.5 и 0.4%.

Из данных таблицы следует, что кетоны изменяют соотношение между константами в большей степени, чем спирты; в ацетоне соотношение в константах монохлоруксусной и соляной изменяется на 4 единицы в показателе степени, дихлоруксусной и соляной на 4.5, трихлоруксусной и соляной на 3.3. В метилэтилкетоне соотношение меняется еще больше и составляет соответственно 4.8, 4.4 и 4.2 единицы в показателе степени. Таким образом кетоны изменяют соотношение в константах титруемых кислот от 10 000 до 100 000 раз.

Благодаря этому в кетонах возможно точное титрование таких смесей кислот, у которых в водных растворах константы практически равны (соляная и дихлоруксусная кислота) и даже таких смесей, у которых в водных растворах кислота карбоновая, диссоциация которой подавляется, сильнее кислоты минеральной (смесь соляной и трихлоруксусной кислоты). $K_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = 3 \cdot 10^{-1}$, K_{HCl} согласно Вальдену⁵ равна $1.6 \cdot 10^{-1}$.

Как следует из табл. 2, в ряду кетонов дифференцирующее действие возрастает от ацетона к метилэтилкетону и метилпропилкетону в соответствии с уменьшением диэлектрической постоянной.

Для выяснения дифференцирующего действия бензола, толуола, хлороформа и нитробензола мы провели титрование смеси соляной и трихлоруксусной кислот в смесях растворителей.

Титрование в смеси этилового спирта с бензолом (рис. 5) показывает, что в 50% бензоле на кривой в первой точке эквивалентности замечен небольшой перегиб — $K=10^{-2.8}$, точность 3%. В 75% бензоле скачок больше — $K=10^{-3.4}$. Следовательно, бензол является более дифференцирующим растворителем, чем спирты.

Титрование в смесях бензола с ацетоном показывает (рис. 6), что бензол лишь незначительно улучшает условия титрования в ацетоне. В 25% бензоле $K=10^{-4.2}$. В 50% бензоле $K=10^{-3.9}$. Из этих данных следует, что дифференцирующее действие бензола незначительно больше дифференцирующего действия ацетона.

Титрование в смеси ацетона с толуолом показывает, что прибавление толуола улучшает результаты титрования (рис. 6). В смеси, содержащей 25% толуола, $K=10^{-4.8}$, в 50% толуоле $K=10^{-4.8}$, в 75% толуоле $K=10^{-4.4}$. Прибавление толуола к метилэтилкетону (рис. 7) практически не изменяет условной константы. В $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ $K=10^{-4.7}$, в смеси с 50% толуола $K=10^{-4.7}$. Прибавление толуола к метилпропилкетону ухудшает условия титрования. В смеси 50% метилпропилкетона с 50% толуола $K=10^{-4.5}$. Эти данные говорят о том, что толуол является дифференцирующим растворителем, равным по силе дифференцирующего действия метилэтилкетону.

Добавление 50% хлороформа к ацетону не улучшает условия титрования. 75% хлороформа понижают константу от $10^{-3.8}$ до $10^{-4.2}$. Таким образом дифференцирующее действие хлороформа того же порядка, что и у ацетона.

Нитробензол несколько ухудшает условия титрования в ацетоне. Константа в смеси с 50% нитробензола $10^{-3.4}$. В смеси с 75% нитробензола $K=10^{-3.5}$. Следовательно, дифференцирующее действие нитробензола меньше, чем у ацетона.

Из кривых титрования (рис. 1, 2 и 3) можно заключить не только о дифференцирующем действии отдельных растворителей,

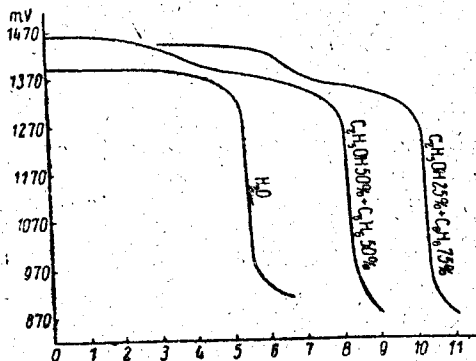


Рис. 5. Титрование смеси 0.1 н. раствора HCl с 0.1 н. раствором CCl_3COOH в смесях этилового спирта с бензолом.

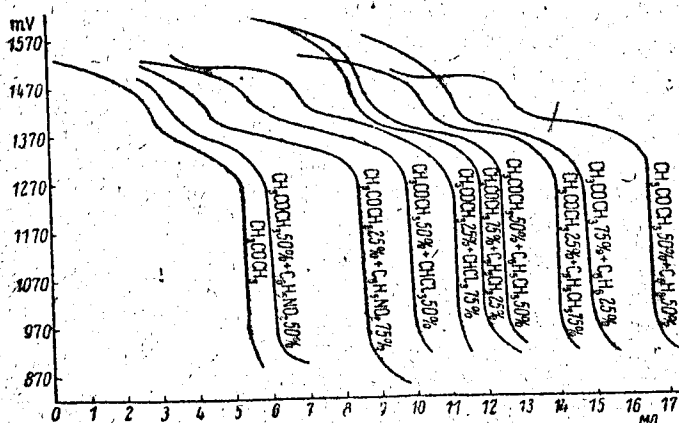


Рис. 6. Титрование смеси 0.1 н. раствора HCl с 0.1 н. раствором CCl_3COOH в смесях ацетона с различными растворителями.

а сделать и еще ряд заключений об условиях титрования кислот в органических растворителях.

Прежде всего следует отметить, что потенциал первой точки эквивалентности для всех растворителей остается практически неизменным. Это наглядно показано на рис. 1 и 2 пунктирной линией, проведенной через точки эквивалентности.

Это постоянство потенциала может быть объяснено тем, что дифференцирующее действие растворителей сказывается не только на диссоциации титруемой

кислоты и, следовательно, на активности водородных ионов нитруемой смеси, но примерно в такой же степени на диссоциации хингидрона, причем по аналогии с действием дифференцирующих растворителей на двухосновные кислоты² следует ожидать, что снижается, главным образом, первая константа диссоциации.

Если принять, что в уравнении для потенциала хингидронного электрода¹²

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_x \cdot \gamma_x}{m_{H_2x} \cdot \gamma_{H_2x}} - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{F} \ln m_H \gamma_H,$$

величина $m_H \gamma_H = \sqrt{K_x \cdot C}$, где K_x — константа титруемой слабой кислоты, а C — ее концентрация и что величина K_2 — вторая константа хингидрона практически не изменяется растворителем, то из уравнения следует, что изменение члена $-\frac{RT}{2F} \ln K_1 \cdot K_2$ равно $-\frac{RT}{2F} \ln \Delta K$, а изменение члена $\frac{RT}{F} \ln m_H \gamma_H = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{K_x \cdot C}$ равно $\frac{RT}{2F} \ln \Delta K_x$.

Следовательно, если дифференцирующий растворитель примерно в равной степени изменит константы K_1 и K_x ($\Delta K_1 = \Delta K_x$), величина потенциала хингидронного электрода в первой точке эквивалентности будет мало изменяться с растворителем.

Как известно, в неводных растворителях титрование сопровождается увеличением интервала, в котором изменяется потенциал. Это увеличение интервала объясняется уменьшением произведения ионов среды и увеличением в связи с этим шкалы активности водородных ионов.

Из рис. 1 следует, что при титровании смеси соляной с монохлоруксусной кислотой в воде потенциал изменяется на 455 мВ при прибавлении к 10 мл смеси 7 мл 0.2 щелочи (вторая точка эквивалентности лежит при 6 мл), в этиловом спирте на 550 мВ, в метиловом на 585 мВ, в ацетоне на 710 мВ, метилэтилкетоне на 740 мВ.

Рис. 7. Титрование смеси HCl с 0.1 н. CCl₃COOH в смесях кетонов с толуолом.

Такое же возрастание наблюдается и при титровании других смесей, а также при титровании отдельно сильной кислоты. Из этих данных следует, что реакционная шкала активности водородных ионов возрастает параллельно с возрастанием дифференцирующего действия растворителей. Однако это возрастание реакционной шкалы не меняет сделанных нами выводов о величине дифференцирующего действия растворителей, так как относится в одинаковой мере к обеим кислотам смеси.

Выводы

1. В растворителях, действующих дифференцирующим образом по отношению к кислотам, принципиально возможно раздельное титрование любой смеси минеральных кислот с карбонатами.

2. Наибольшее дифференцирующее действие по отношению к смесям минеральных с карбоновыми кислотами проявляют кетоны, увеличивая соотношение между их константами на 4—4.5 единицы показателей степени.

В кетонах возможно раздельное титрование смесей: соляной с монохлоруксусной кислотой с точностью — 0.06%, соляной с дихлоруксусной кислотой с точностью — 0.1%, соляной с трихлоруксусной кислотой с точностью — 0.4%.

3. Спирты изменяют соотношение в константах кислот на 2—2.5 единицы в показателе степени. Это дифференцирующее действие спиртов не проявляется по отношению к смеси соляной с тихлоруксусной кислотой, не достаточно по отношению к смеси соляной с дихлоруксусной кислотой, но достаточно для раздельного титрования смеси соляной с монохлоруксусной кислотой.

4. Дифференцирующее действие бензола, толуола, хлороформа и нитробензола меньше дифференцирующего действия высших кетонов, но больше, чем у спиртов.

5. Потенциал первой точки эквивалентности при титровании в различных растворителях с хингидронным электродом практически остается неизменным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов и А. Г. Шварцман. Укр. Хим. ж., 12, 375 (1937). — 2. Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова. Ж. О. Х., 9, 453 (1939). — 3. И. Кольтгоф. Объемный анализ, II, 161—163. Гос. Хим.-тех. изд. Ленинград (1932). — 4. P. S. Roller. J. Am. Soc., 50, 1 (1928); P. S. Roller. J. Am. Soc. 54, 3485 (1932). — 5. П. Вальден. Труды юбилейн. Мендел. съезда, I, 513. Изд. АН СССР (1936). — 6. L. Wooten and A. Ruehle. Ind. Eng. Ch. (Anal. Edit.), 6, 449 (1934). — 7. Evans and Davenport. J. Am. Soc., 59, 1920 (1937). — 8. P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen. II Teil, 174, 189 и др. Leipzig (1924). — 9. W. Nernst und Hohmann. Z. phys. Ch., 11, 352 (1893); C. Drucker. Z. phys. Ch., 49, 563 (1904); Шилов и Лепинь. Z. phys. Ch., 101, 353 (1922). — 10. H. Baggesgard-Rasmussen. Z. anal. Ch., 105, 269 (1936). — 11. P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen. II Teil, 190. — 12. М. Дол. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, 357. ОНТИ. Москва (1937).

Поступило в Редакцию
19 июля 1938 г.