

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

II. АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ И АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

М. Усанович и К. Яцимирский

Лаборатория физической химии Среднеазиатского Государственного университета

Установив, что $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ и CCl_3COOH являются в уксусном ангидриде кислотами, а CH_3COONa и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ — основаниями [1], мы решили попытаться произвести взаимное титрование этих веществ в присутствии цветных индикаторов. Нами было выполнено титрование ацетилхлорида ацетатом натрия, причем оказалось, что это титрование выполнимо с достаточной точностью, т. е. в пределах ошибки, допускаемой обычно при подобного рода аналитических определениях. В случае титрования ацетата натрия бензоилхлоридом и трихлоруксусной кислотой нами констатировано обратимое изменение окраски индикаторов в области эквивалентной точки, причем положение эквивалентной точки в этом случае точно установить не удается.

Титрование хлористого ацетила, а также бензоилхлорида и трихлоруксусной кислоты ацетатом натрия выполнимо лишь в присутствии щелочных по отношению к уксусному ангидриду индикаторов (метилоранж, диметилгельб). В присутствии тропеолина 00, являющегося более кислым индикатором, для достижения переходной окраски требовалось ацетата натрия меньше, чем это вытекало из стехиометрических соотношений. Это явление, как выяснилось впоследствии, объясняется тем, что в данном случае хлористый ацетил, хлористый бензоил и трихлоруксусная кислота являются слабыми кислотами, а ацетат натрия сильным основанием. Образующиеся при нейтрализации соли, а поэтому, в уксусном ангидриде подвергаются сольволизу и показывают щелочную реакцию.

Скорость титрования в уксусном ангидриде. Реакции между ацетилхлоридом и ацетатом натрия, а также между бензоилхлоридом и ацетатом натрия, растворенными в уксусном ангидриде, протекают не мгновенно. После прибавления раствора ацетата натрия к раствору $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ окраска индикатора мгновенно становится щелочной. Если ацетата натрия прибавлено недостаточное количество, то спустя некоторое время окраска индикатора возвращается к первоначальной. При титровании раствора трихлоруксусной кислоты ацетатом натрия реакция идет мгновенно.

Упомянутые выше изменения окраски индикаторов использованы нами в качестве метода для определения порядка и константы скорости реакции нейтрализации. К раствору ацетилхлорида определенной концентрации прибавлялось определенное количество раствора ацетата натрия и отмечалось время от момента прибавления раствора CH_3COONa до момента восстановления кислотной окраски индикатора (метилоранж или диметилгельб). Для расчетов принималось, что за это время в реакцию вступило количество ацетилхлорида, потребное для нейтрализации всего прибавленного ацетата натрия. Оказалось, что при подстановке полученных данных в уравнение реакции первого порядка получаются совпадающие между собой значения константы скорости (таблица).

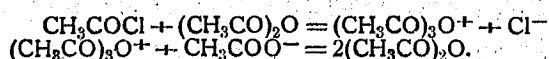
ТАБЛИЦА

Значения констант скорости, вычисленные на основании изменения окраски индикатора диметилгельб

Нормальность растворов	Начальное количество раствора, в мл a	Прибавлено раствора, в мл x	Время до восстановления кислоты окраски индикатора, в сек.	$K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
$1/80$ н.	5	0.9	215	$9.23 \cdot 10^{-3}$
	4.1	1.35	425	$9.40 \cdot 10^{-3}$
	2.75	0.9	460	$8.61 \cdot 10^{-3}$
	1.85	0.9	760	$8.77 \cdot 10^{-3}$
$1/40$ н.	3.65	0.9	320	$8.85 \cdot 10^{-3}$
	2.75	0.9	445	$9.01 \cdot 10^{-3}$
	1.85	0.9	755	$8.83 \cdot 10^{-3}$

Г. Н. Льюис [2] делит кислоты и основания на первичные и вторичные. Реакция между вторичной кислотой (каковыми являются, по Льюису CH_3COCI и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCI}$) и ацетатом натрия может идти по мономолекулярному закону, так как она протекает в две ступени. При этом первой наиболее медленной ступенью является реакция изомеризации вторичной кислоты в первичную.

Наше объяснение того факта, что реакция между ацетилахлоридом и ацетатом натрия идет по закону реакций первого порядка, отличается от объяснения, данного Г. Н. Льюисом. Мы полагаем, что в данном случае реакция протекает в две ступени, причем первой ступенью является реакция взаимодействия хлористого ацетила с уксусным ангидридом, а второй — реакция между образовавшимися ионами и ацетатом. Первая ступень является более медленной и поэтому определяет скорость всей реакции.



Изучение скорости нейтрализации велось нами только в разбавленных растворах, и поэтому естественно, что первая реакция, являясь по существу бимолекулярной, идет по закону реакций первого порядка и как более медленная реакция определяет весь ход кинетического процесса.

Выводы

1. Возможно провести титрование CH_3COCI , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCI}$ и CCl_3COOH ацетатом натрия в присутствии цветных индикаторов в растворах уксусного ангидрида.
2. Апротонные кислоты CH_3COCI и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCI}$ реагируют с ацетатом натрия не мгновенно, в то время как водородная кислота CCl_3COOH реагирует мгновенно.

ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Усанович и К. Яцимирский. ЖОХ, 11, 954 (1941). — [2] G. N. Lewis. J. Am. Soc., 61, 1886 (1939).

Поступило в Редакцию
17 декабря 1940 г.