Kiselinsko-bazne titracije u nevodenoj sredini

Slavica Ražić

slavica.razic@pharmacy.bg.ac.rs

Pregled

- Kada i zašto nevodena sredina?
- Kiselinsko-bazno ponašanje supstance
- Kiselinsko-bazne osobine rastvarača
- Podela rastvarača
  - prema kiselinsko-baznim osobinama
  - prema uticaju na jačinu rastvorenih elektrolita
    - nivelirajući i diferencirajući efekat

2

Pregled

- Izbor rastvarača
- Određivanje završne tačke titracije
- Izbor titracionog sredstva – titranta
- Analitička primena titracija u nevodenoj sredini
  - Određivanje slabih organskih baza
  - Određivanje slabih organskih kiselina
  - Analitička primena u određivanju smeša
  - Analitička primena u određivanju lekova

3

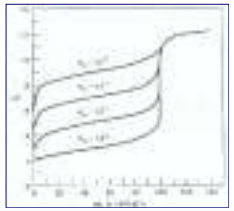
Kada i zašto nevodena sredina?

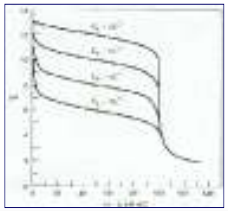
- Mala rastvorljivost jed. koja se određuje (org. kiseline i baze velike molekulske mase)

- Org. i neorg. jed kao slabe kiseline ili baze (niske vrednosti K_a i K_b)

$K_a \cdot c_a \leq 10^{-8}$ mol^2 L^{-2}
$K_b \cdot c_b \leq 10^{-8}$ mol^2 L^{-2}

H_2O → SH





Primer: fenol, kao slaba kiselina u vodi; $K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$

Izračunati kiselost rastvora kada je $c_a = 0{,}1$ M.

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{1{,}3 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}1} = 3{,}6 \cdot 10^{-6} M$$

U čistoj vodi: $[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-7} M$

Određivanje fenola titracijom sa bazom.

Šta se titrira, H^+ iz kiseline ili H^+ iz vode?

Analogna situcija: veoma slabe baze i određivanje titracijom sa kiselinom

⇩

Vodu zamenjujemo nevodenim rastvaračem (SH)

5

Kiselinsko-bazno ponašanje supstance zavisi od:

- osobina analita u datom rastvaraču (K_a' i K_b') i
- osobina rastvarača:
  - 1 - kiselinsko-bazne osobine
  - 2 - konstanta autoprotolize
  - 3 - relativne permitivnosti (ε_r) ⇒ dielektrična konstanta (D)

1- **Kiselinsko-bazne osobine rastvarača**

⇩

Supst. se ponaša kao
jača kis. ako rastvarač ima jače izražena proton akceptorska svojstva
odn.
jača baza ako rastvarač ima jače izražena proton donorska svojstva.

6

2 - **Konstanta autoprotolize rastvarača**

$$2SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^-$$

liat jon

lionijum jon

$K_{aut.} = [SH_2^+] \cdot [S^-] = K_s$

$pK_s = -\log K_s$

Stepen autoprotolize određen je jačinom, rastvarača kao kiseline i baze, kao i ε_r.

Rastvarač	pK_S	pH skala	pH neutralno
H_2O	14,0	1-14	7,00
CH_3COOH (glac.)	14,5	0-14,5	7,25
C_2H_5OH	19,1	0-19,1	9,55

7

Zašto je važno?

manja K_s (odn. veća pK_S) ⇨ skok pH u ETT ↑ ⇨ kvantitativnost ↑

Kb' i Ka' u odnosu na SH

$$B + SH \rightleftharpoons BH^+ + S^-$$

$$K_b' = \frac{[BH^+] \cdot [S^-]}{[B]}$$

$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-$$

$$K_a' = \frac{[SH_2^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$2SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^-$$

$$K_s = [SH_2^+] \cdot [S^-]$$

8

Kvantitativnost kiselinsko-baznih titracija u nevodenoj sredini

Titracija slabe baze u nevodenom rastvaraču:

$$B + SH_2^+ \rightleftharpoons BH^+ + SH$$

$$K = \underbrace{\frac{[BH^+]}{[B]\cdot[SH_2^+]}}_{K_b'} \cdot \underbrace{\frac{[S^-]}{[S^-]}}_{K_s} = \frac{K_b'}{K_s} \Rightarrow \boxed{K = \frac{K_b'}{K_s}}$$

Titracija slabe kiseline u nevodenom rastvaraču:

$$HA + S^- \rightleftharpoons HS + A^-$$

$$K = \underbrace{\frac{[A^-]}{[HA]\cdot[S^-]}}_{K_a'} \cdot \underbrace{\frac{[SH_2^+]}{[SH_2^+]}}_{K_s} = \frac{K_a'}{K_s} \Rightarrow \boxed{K = \frac{K_a'}{K_s}}$$

9

3 – Relativna permitivnost (ε_r) rastvarača (dielektrična konstanta, D)

$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-$$

jonizacija disocijacija

$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+A \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-$$

jonski par

sposobnost nekog rastvarača da jonski par razdvoji na jone

Stepen jonizacije kiseline zavisi od
rel. jačine konjugovanih kis.-baznih parova kiseline (HA/A^-) i rastvarača (SH_2^+/SH)

Stepen disocijacije jonskog para zavisi od:

- naelektrisanja članova jonskog para i
- rel. permitivnosti rastvarača (ε_r), kao merila polarnosti

u vodi: $pK_{a(CH_3COOH)} = 4,8$ $D_{H_2O} = 78,5$

u etanolu: $pK'_{a(CH_3COOH)} = 10,3$ $D_{C_2H_5OH} = 24,3$

10

Relativne permitivnosti nekih rastvarača

Rastvarač	D
voda	78,5
metanol	32,6
etanol	24,3
sirćetna kiselina	6,2
amonijak	22,4
aceton	20,7
etiletar	4,3
toluol	2,4
benzol	2,3
hlormetan	12,6
metilenhlorid	9,1
hloroform	4,8
uglentetrahlorid	2,2

D ↑ ⇨ disocijacija jonskog para ↑
D ≥ 40 ⇨ disocijacija je potpuna!
D ≤ 10 ⇨ joni su prisutni uglavnom kao jonski parovi.

11

Podela rastvarača

a. prema kiselinsko-baznim osobinama i
b. prema uticaju na jačinu rastvorenih elektrolita

a. Podela prema kiselinsko-baznim osobinama

1 – **Amfiprotonski rastvarači** (kis. + bazne osobine)

$$SH + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^- \qquad K_s = [SH_2^+]\cdot[S^-]$$

- ✓ donori i akceptori protona,
- ✓ podležu autoprotolizi,
- ✓ pokazuju nivelirajući i diferencirajući efekat

12

- **protogeni** (glac. CH_3COOH, $HCOOH$, H_2SO_4, HF,...)

$$\underset{\text{glac.}}{2CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{acetonijum}}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{acetatni}}{CH_3COO^-}$$

$K_s = [CH_3COOH_2^+]\cdot[CH_3COO^-] = 10^{-14,45}$ $\quad pK_s = 14,45$

$HCOOH \Rightarrow pK_s = 6,0$

- **protofilni** (teč. NH_3, $H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2$,...)

$$2NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{amonijum}}{NH_4^+} + \underset{\text{amidni}}{NH_2^-}$$

$K_s = [NH_4^+]\cdot[NH_2^-]$ $\quad pK_s = 28$ $\quad$ (t = -33 °C)

$H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2 \Rightarrow pK_s = 18,2$

13

- **intermedijarni** (H_2O, alkoholi,...)

$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$K_s = [CH_3OH_2^+]\cdot[CH_3O^-]$ $\quad pK_s = 17,0$

$C_2H_5OH \Rightarrow pK_s = 19,1$

2 – **Bazni (protofilni) rastvarači** (estri, etri, ketoni, piridin, dioksan,...)

✓ samo slabo bazne osobine, O ili N kao donori el. para

$$\underset{\text{piridin}}{C_5H_5N:} + H^+ \rightleftharpoons C_5H_5NH^+$$

3 – **Aprotonski (inertni) rastvarači** (CCl_4, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $CHCl_3$,...)

✓ ni kisele ni bazne osobine

Aprotonski i protofilni rastvarači ne podležu autoprotolizi!

14

b. Podela prema uticaju na jačinu rastvorenih elektrolita

... na nivelirajuće i diferencirajuće

❖ *Nivelirajući efekat* ⇨ ...kada je HA jača od solvatisanog protona kao kis. i najjača kis. koja u nekom rastvaraču SH može postojati ⇨ solvatisani proton SH_2^+.

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

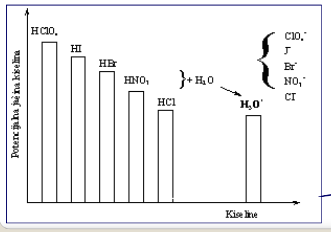
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$

lionijum jon.

Sve jake kis. u vodenim rast. reaguju kvant. sa H_2O ⇨ H_3O^+ jon

H_2O nivelira jake kis. na istu jačinu, na jačinu kiseline H_3O^+ jona



Nivelirajuće dejstvo vode na jake mineralne kiseline

15

Za razliku od jakih kiselina pri rastvaranju slabih kiselina, zbog slabo izraženog proton-donorskog efekta u vodi, nivelirajući efekat izostaje.

Nivelirajući efekat rastvarača u odnosu na slabe kiseline je izraženiji, ukoliko je njihov proton-akceptorski efekat jače izražen (**amfiprotonski protofilni rastvarači**).

16

Primer: teč. NH_3

$HClO_4 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + ClO_4^-$

$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$

jaka u H_2O slaba

teč. NH_3 nivelira kis. na na jačinu NH_4^+ jona

lionijum jon

Primer: $H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2$

$C_6H_5COOH + H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2 \rightleftharpoons H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3^+ + C_6H_5COO^-$

benzoeva kis.

$C_6H_5OH + H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2 \rightleftharpoons H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3^+ + C_6H_5O^-$

fenol

Benzoeva kis. i fenol su slabije kis. od lionijum jona!

Amfiprotonski protofilni rastvarači niveliraju slabe kiseline i pojačavaju kisela svojstva!

17

❖ *Nivelirajući efekat* ⇨ ...kada je A jača baza od OH^- jona kao baze i najjača baza koja u nekom rastvaraču SH može postojati ⇨ S^- jon

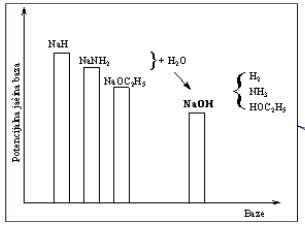
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$NaOH + H_2O \rightarrow OH^- + Na^+ + H_2O$

liat jon

Sve jake baze u vodenim rast. reaguju kvant. sa H_2O ⇨ OH^- jon

H_2O nivelira jake baze na istu jačinu, na jačinu baze OH^- jon



Nivelirajuće dejstvo vode na jake baze

18

Za razliku od jakih baza pri rastvaranju slabih baza, zbog slabo izraženog proton-akceptorskog efekta u vodi, nivelirajući efekat izostaje.

Nivelirajući efekat u odnosu na slabe baze je izraženiji, ukoliko je proton-donorski efekat rastvarača jače izražen (**amfiprotonski protogeni rastvarači**).

19

Primer: glac. CH_3COOH

NH_3 $K_b = 1{,}85 \cdot 10^{-10}$

$C_6H_5NH_2$ $K_b = 10^{-10}$

anilin

H_2NCONH_2 $K_b = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$

urea

u H_2O slabe baze!

liat jon

$NH_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$

$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + CH_3COO^-$

$H_2NCONH_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons H_2NCONH_3^+ + CH_3COO^-$

Amonijak, anilin i urea su slabije baze od CH_3COO^-, tj. liat jona!

Amfiprotonski protogeni rastvarači niveliraju slabe baze i pojačavaju bazna svojstva!

20

❖ *Diferencirajući efekat* ⇨ H_2O Diferencira slabe kis. i baze!

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$
slabija jaka

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
slabija jaka

Kako se diferenciraruju jake kiseline?

Amfiprotonski protogeni rastvarači diferenciraju kis. jake u vodi!

⇩

$HCl + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+Cl^-$
$pK'_a = 8,55$ D = 6,2 jonski par

$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ClO_4^-$
$pK_a = 4,87$ jonski par

HCl je slabija nego u H_2O a $HClO_4$ i dalje jaka i potpuno dis.!

21

Kako se diferenciraruju jake kiseline?

Amfiprotonski protofilni rastvarači diferenciraju baze jake u vodi!

Na primer, NaOH se u teč NH_3 ponaša kao slaba baza.

Analitička primena ⇨ diferencijalne titracije!
Određivanje jakih kis. i baza u smeši titrac. u nevodenoj sredini

Da li je potreban neki uslov za određivanje?

$pK'_{a\,HCl} = 8,55$
$pK'_{a\,HClO_4} = 4,87$
$pK'_{a\,H_2SO_4} = 7,24$

Na titracionoj krivoj dobijaju se tri jasno diferencirana skoka.

Mora postojati dovoljna razlika u konstantama disocijacije!

22

Titracije u nevodenim rastvaračima

✓ specifične,
✓ jednostavne,
✓ osetljive,
✓ selektivne,
✓ tačne i
✓ precizne

... rastvarači ...
☠ vrlo isparljivi i otrovni,
💣 sa većim stepenom ekspanzije od vode,
- stroga kontrola t!
⇨ greške pri određivanju V

⇩

$$V_{kor} = V \cdot [1 + 0,0011 \cdot (t_1 - t_2)]$$

V_{kor} – korigovana zapremina titranta
V – merena zapremina titranta
t_1 – temp. na kojoj je titrant standardizovan
t_2 – temp. na kojoj se izvodi određivanje

23

Izbor rastvarača

- ↑ ili ↓ rastvorljivost određivanih supst., kao i nagrađenih
- reakcionih proizvoda,
- ↑ ili ↓ jačinu elektrolita,
- promeniti međusobni odnos jačina analiziranih kis. odn. baza i
- promeniti odnos između K_s i K_a odn. K_b.

Izbor amfiprotonskog rastvarača:

✓ mala vrednost K_s,
✓ izražena proton akceptorska svojstva za titraciju kiselina
✓ (amf. protofilni), a proton donorska za titraciju baza (amf. protogeni),
✓ veća D i
✓ da se analit rastvara u izabranom rastvaraču

24

Ponekad koristimo i smeše rastvarača kada postižemo:

- ➪ bolju rastvorljivost,
- ➪ lakše očitavanje ZTT,
- ➪ izbegavanje stvaranja taloga ili emulzija i
- ➪ mogućnost biranja nivelirajućeg i diferencirajućeg delovanja

25

Određivanje završne tačke titracije

- vizuelno uz indikatore,
- potenciometrijski,
- fotometrijski i
- termometrijski

⇨ Po Brönsted-u Ind su slabe org. kis. ili baze

$HIn + SH \rightleftharpoons In^- + SH_2^+$
boja1 boja2

$In + SH \rightleftharpoons InH^+ + S^-$
boja1 boja2

- ❖ protogeni rastvarači ⇒ kristalviolet, metilviolet
- ❖ protofilni rastvarači ⇒ timolplavo, azoviolet

- potenciometrijski (meri se skok E između stand. i ind. elektrode)
  - ✓ kada je jed. obojeno,
  - ✓ kada jed. ostaje slaba kis. ili baza i pored rastvaranja u rastvaraču sa nivelirajućim efektom,
  - ✓ kada je količina uzorka mala,
  - ✓ kada rastvor sadrži redoks sisteme koji hem. mogu da razgrade ind.

26

Izbor titracionog sredstva - titranta

... je pored izbora rastvarača veoma važan ⇒ dobar skok na titr. krivoj
- za titr. slabih kis. i baza ⇒ **jake baze i kiseline!**

Nekad se koristi isti rastvarač za analit i titraciono sredstvo, a nekad ne! Cilj je dobiti dobro definisanu titracionu krivu i to diriguje izbor!

Jake kiseline kao titranti

Perhlorna kiselina ($HClO_4$)

Standardizacija r. $HClO_4$ u glac. CH_3COOH (pripremljena u anhidrovanoj sredini):

$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightleftharpoons 2CH_3COOH$

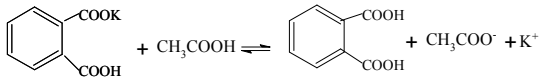
anhidrid sirćetne

tragovi H_2O

27

Standardizacija rastvora $HClO_4$ sa $KHC_8H_4O_4$ u glac. CH_3COOH

Titrant: ⇨ $HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ClO_4^-$

Analit: ⇨ 

⇨ $CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons 2CH_3COOH$

$HClO_4 + KHC_8H_4O_4 \rightleftharpoons H_2C_8H_4O_4 + KClO_4$

Odred. ZTT: indikator kristalviolet ili potenciometrijski

28

ANALITIČKA PRIMENA TITRACIJA U NEVODENOJ SREDINI

Određivanje slabih org. baza

$$B + SH_2^+ \rightleftharpoons BH^+ + SH$$

Najpovoljnija ravnoteža se postiže kada je baza B jača,
kada je rastvarač kiseliji i
kada je konjugovana baza kiseline kojom se titrira slabija!

Mogu se određivati:

- alifatični amini,
- aminokiseline,
- aromatični amini,
- ciklične baze,...

29

Primer: Određivanje uree

Slaba baza u vodi: $K_b = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$

$$\underset{\text{urea}}{H_2NCONH_2} + \underset{\text{glac. sirćetna kiselina}}{CH_3COOH} \rightleftharpoons H_2NCONH_3^+ + CH_3COO^-$$

Titrant: $HClO_4$ u glac.sirćetnoj kiselini

$$CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+ \rightleftharpoons 2\ CH_3COOH$$

Mogućnosti određivanja slabih baza, alifatičnih i aromatičnih amina (RNH_2, $ArNH_2$), cikličnih baza (piridina-C_5H_5N),...

30

Određivanje primarnih amina ($R\text{-}NH_2$)
sa stand. r. $HClO_4$ u glac. CH_3COOH

$$R\text{-}NH_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons RNH_3^+ + CH_3COO^-$$

analit

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

titrant

$$CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons 2\ CH_3COOH$$

$$RNH_3^+ + ClO_4^- \rightleftharpoons RNH_2{\cdot}HClO_4$$

$$RNH_2 + HClO_4 \rightleftharpoons RNH_2{\cdot}HClO_4$$

Indikator: kristalviolet (slaba org. baza)
$In + glac.CH_3COOH \rightleftharpoons InH^+ + CH_3COO^-$

Za određivanje jakih org. baza glac. CH_3COOH se zamenjuje acetonitrilom (CH_3CN) ili acetonom (CH_3COCH_3)!

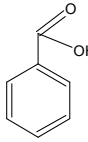
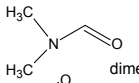
Jake baze kao titranti

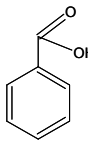
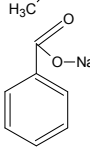
Za određ. slabih kis. (benzoeve kis., fenola,..)

Metalni alkoksidi (CH_3ONa, CH_3OK) ili

tetrabutilamonijum hidroksid $(C_4H_9)_4NOH$, u izopropil alkoholu

Titrant: ⇨ CH_3ONa rastvoren u dimetilformamidu ili $C_6H_6\text{-}CH_3OH$

Analit: ⇨  rastvorena u  dimetilformamidu

Titracija:  + CH_3ONa ⇌  + CH_3OH

Određ. ZTT: Indikator timolplavo ili potenciometrijski

32

Određivanje slabih org. kiselina

$$HA + S^- \rightleftharpoons HS + A^-$$

Najpovoljnija je ravnoteža se postiže kada je kiselina HA jača,
kada je rastvarač bazniji i
kada je konjugovana kiselina baze kojom se titrira slabija!

Ali ne suviše bazan - nivelirajući efekat (smeša kis.)!

Mogu se određivati:
- karbonske kiseline,
- fenoli,
- enoli,
- imidi,
- smeše kiselina,...

Bazni rastvarači:
- ✓ etilen-diamin,
- ✓ dimetilformamid,
- ✓ piridin,
- ✓ alifatični alkoholi,
- ✓ aceton,
- ✓ acetonitril,...

33

Primer: Određivanje fenola

$$C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$$

$K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ . . . suviše **slaba kis. u vodi**

Ali, **u butilaminu** kao jako baznom rastvaraču dovoljna jaka!

$$\underset{\text{fenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{butilamin}}{C_4H_9NH_2} \rightleftharpoons C_6H_5O^- + C_4H_9NH_3^+$$

Titracija se izvodi jakom bazom!

Titrant: CH_3ONa rastvoren u dimetilformamidu ili C_6H_6-CH_3OH

$$C_4H_9NH_3^+ + CH_3ONa \rightleftharpoons C_4H_9NH_2 + CH_3OH + Na^+$$

34

Analitička primena u određivanju smeša

- ❖ jakih kis. ili smeša jakih baza,
- ❖ jakih i slabih kis. ili smeša jakih i slabih baza,
- ❖ slabih i vrlo slabih kis. ili slabih i vrlo slabih baza,
- ❖ jakih, slabih i vrlo slabih kis.,
- ❖ jakih, slabih i vrlo slabih baza,
- ❖ jakih baza i soli slabih kis.,
- ❖ jakih kis. i soli slabih baza i
- ❖ soli neorg. i org. kis. i njihovih višekomp. smeša.

Analitička primena u određivanju lekova:
analgetika, psihosedativa, bakteriostatika, analeptika,
vazodilatatora, anestetika, diuretika, itd., ...

35