

非水溶液滴定法及其应用

陈执中編著

科学出版社

非水溶液滴定法及其应用

陈执中編著

科 学 出 版 社

1957

內 容 提 要

“非水溶液滴定法”为一准确、迅速、且簡單的分析方法，不需特殊仪器，可在一般工厂实验室及分析室中采用。由于近年来非水溶液滴定法技术的新进展，大大地减少了分析中的困难，且其应用范围甚广，不仅用于工业分析，且可用于藥物分析以及抗生素的测定等。全书共分七章，分别叙述非水溶液滴定法的理论基础，滴定剂，溶剂，指示剂及滴定方法等，在应用的一章中对其在各方面的应用与测定手續更作詳尽的介紹，因此本書可供从事于工业分析及藥品檢驗工作的化学师，藥师以及有关的技术人員的参考。

非水溶液滴定法及其应用

陈 执 中 編 著

*

科学出版社出版（北京朝陽門大街117号）

北京市書刊出版業營業許可証出字第061号

上海啓智印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1957年12月第一版

1957年12月第一次印刷

（滬）0001-2,436

書号：1013 字数：44,000

开本：850×1168 1/32

印張：17/8

定价：(10) 0.40元

序

“非水溶液滴定法”为一迅速且較簡單的分析方法。近年来由于非水溶液滴定法技术的新进展,减少了分析上的部份困难,且从其發展的趋势来看,今后在分析化学上將仍然占重要的地位。但是国内对这方面的研究尙少,且未广泛应用,因此作者不揣譾陋,撰編此書以供分析工作者的参考。

本書共分七章,分別叙述非水溶液滴定法的理論基础,及各种滴定方法,且在应用方面的二章中对其在各方面的实际应用及測定手續等更作詳尽的介紹。惟限于水平且倉促写成,謬誤之处在所难免,尙祈讀者予以指正!

本書的編成多承章月华同志鼓励协助謹此誌謝!

陈执中

一九五六年四月

目 录

一、緒論	1
二、非水溶液滴定法的理論基础	2
三、酸鹼滴定法	7
(一) 滴定剂及其标定法	7
(二) 溶剂及指示剂	9
四、还原滴定法	12
五、費休滴定法	13
(一) 費休滴定的理論	13
(二) 費休試剂的制备与标定法	15
(三) 用費休試剂測定有机官能团的方法	18
六、非水溶液滴定法在有机分析的应用	27
(一) 酸性官能团化合物之測定	27
(二) 鹼性官能团化合物之測定	35
(三) 含可还原官能团的化合物之測定	39
七、非水溶液滴定法在藥物分析上的应用	42
(一) 磺胺藥物之測定	42
(二) 生物鹼之測定	45
(三) 其他藥物之測定	51
参考文献	56

一、結 論

非水溶液滴定在分析化学上的应用,历史虽短,但是早在1902年沃尔蘭寶 (Vorlander) 氏就报告过用溶于苯中的氯化氫滴定苯胺。不过,当时并未考虑到这个分析方法的重要性。

1910年福林(Folin)及温特华斯(Wentworth)發現高級脂肪酸溶于氯仿,四氯化碳,苯或甲苯等非水溶剂中可用甲醇鈉溶液滴定。福林等相信此方法在酸鹼滴定中是一种新的起程。

1923年勃朗斯特(Brönsted)發表了酸鹼理論的初步观念,1927年哈尔(Hall)及康能(Conant)氏曾进行了溶于冰醋酸中酸鹼反应的基本工作。1933年沃尔蘭寶及費休(Fischer)氏等研究在氯仿中进行生物鹼及胺类的滴定。随后,那敦(Nadean)和勃蘭欽(Branchen)氏又發表了在醋酸中測定氨基酸之方法,于是非水溶液的酸鹼滴定法获得了广泛的应用。弗利滋(Fritz)曾对非水溶液滴定进行了較多的研究,而更进一步推广它在分析化学上的应用。

非水溶液的还原滴定法則在1947年氫化鋁鋰正式制造出后,才逐渐开始应用。

最近几年来,非水溶液滴定法的技术有了新的进展,并扩大了应用的范围,不仅可用于有机分析,工业分析而且可用于藥物分析以及抗生素的測定等。例如測定生物鹼的卤化物可用醋酸汞处理后直接滴定,又如对于有机酸或鹼可用半自动提取器提取后直接滴定其含量。尔来由于技术上的飞躍發展使非水溶液滴定法成为一种准确、迅速、且簡單的分析法,不需特殊仪器可在一般工厂实验室或藥厂檢驗室中广泛采用。

二、非水溶液滴定法的理論基础

非水溶液滴定法的理論基础在于化合物溶于醚、醇或醋酸等非水溶剂中，显示酸、鹼的性質或可还原的特性，而可用适当的滴定剂进行滴定以計算其含量。現將有关滴定的主要理論，簡單加以討論。

(一) 酸鹼理論

早在1887年，瑞典化学家阿林尼亞斯(Arrhenius)創立电离学說，就对酸鹼作了簡單解釋，認為凡化合物溶于水中能电离生成氫离子者称为酸，凡在水溶液中能电离生成氫氧离子者为鹼。且二者中和时可生成鹽及水。

但这种学說并不能完滿地用以解釋非水溶剂的情况。1905年弗蘭克林(Franklin)提出溶剂系統学說，并由吉尔曼(Germann)加以發展。水的电离認為生成水合氫离子(H_3O^+)及氫氧离子：

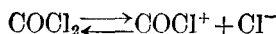


液体氨可电离生成銨及酰胺离子：

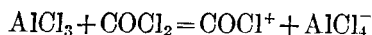


根据溶剂系統学說，凡化合物溶于溶剂中能增加溶剂的陽离子濃度者为酸，凡能增加溶剂陰离子濃度者为鹼。所以在液体氨中，氯化銨是酸。

吉尔曼認為光气的电离如下：



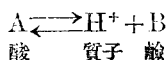
在光气中，氯化鋁是酸，因其由反应而增加溶剂之陽离子濃度。



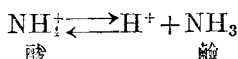
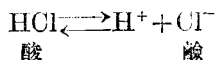
溶剂系統学說仅适用于極性溶剂，但不能应用于对二氧陆圓，

苯及其他非極性溶劑。

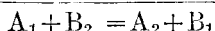
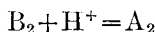
質子學說 (Brönsted Theory) 任何化合物凡能供給質子者為酸，任何化合物或離子凡能接受質子者為鹼。此定義互為相關：



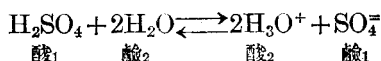
例如：



游離的电子不能存於溶液中，同樣，未結合的游離質子也不能於溶液中存在。因此，除非鹼接受來自酸的質子則並無反應產生，可用下式解釋之：



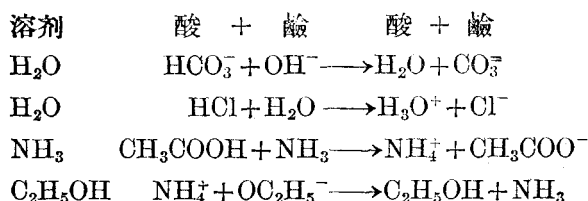
酸與鹼作用後生成另一酸及另一鹼，所生成的酸及鹼是與作用前的酸鹼共軛的（與強酸相應的鹼為弱鹼，與弱酸相應的鹼則為強鹼），例如：



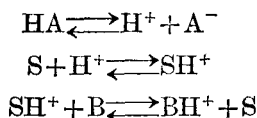
上式中 SO_4^{2-} 是 H_2SO_4 的相對鹼， H_3O^+ 是 H_2O 的相對酸。 H_2SO_4 為一強酸， SO_4^{2-} 是相對的弱鹼。 H_2O 為一弱鹼， H_3O^+ 是相對的強酸。

根據質子學說，酸並不限於陽離子，鹼也不限於陰離子，所以酸可以是一中性分子（如氯化銨），陽離子（ $C_5H_5NH^+$ ， H_3O^+ 等）或陰離子（如 HCO_3^- ， $H_2PO_4^-$ 等）。鹼也可以是中性分子（如 NH_3 ， C_5H_5N 等），陰離子（ OH^- ， $OC_2H_5^-$ ， CH_3COO^- ）或陽離子如 $[Al(OH)_2]^+$ 及 $[Co(OH)(NH_3)_5]^{++}$ 等。

質子學說可適用於解釋非水溶劑中的酸鹼反應。例如：

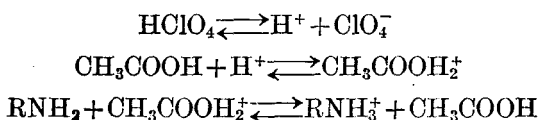


事实上除非有鹼接受了質子，酸不能供給質子；除非所溶解之溶剂具有鹼的性質，酸將不起电离。当酸溶于非水溶剂，并用以滴定鹼时，其反应如下：



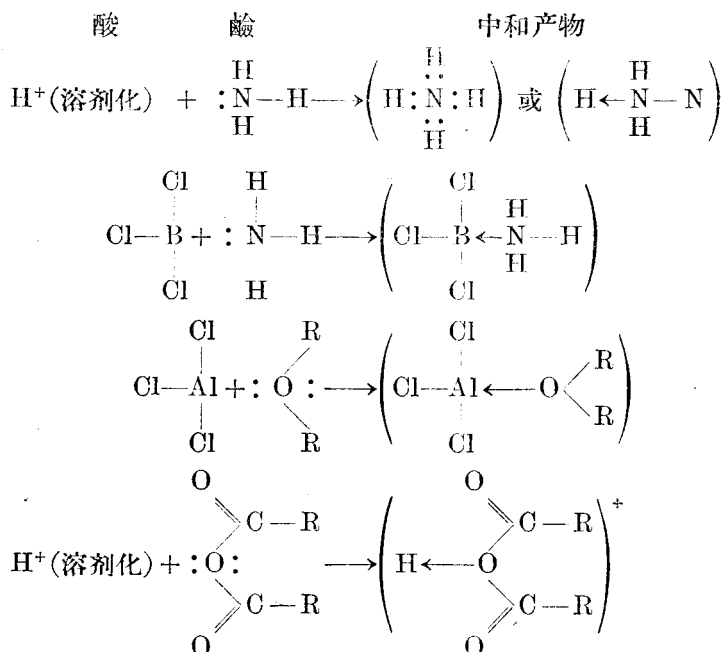
上式中 HA 为酸，S 为溶剂，当酸溶于溶剂时，可电离并生成溶剂化質子 (SH⁺)，但溶剂的鹼性应强于酸 (HA) 的相对鹼 (A⁻)。否則酸 (HA) 不起电离。B 为欲滴定的鹼，其鹼性强于 A⁻ 及 S，就能接受酸 (HA) 所供給的質子而成 BH⁺。

例如用溶于醋酸中的高氯酸溶液滴定胺类：



反应中醋酸的鹼性比 ClO₄⁻ 强，所以能接受高氯酸所供給的質子而成 CH₃COOH₂⁺。胺类的鹼性比醋酸强，所以能接受 CH₃COOH₂⁺ 所供給的質子而生成 RNH₃⁺。滴定可順利进行。胺类鹼性較弱所以不能在水溶液中直接用酸滴定，但其鹼性比醋酸强，因此，在醋酸中可用高氯酸滴定之。

电子学說 (G. N. Lewis Theory) 凡物質能供給电子偶者是為鹼，能接受电子偶者是為酸。据此学說，氟化硼、氯化鋁、氯化錫及其他不含氢的物質均屬於酸类。典型的鹼类是氫氧基及甲氧基离子，胺类、醚类及羧酸类等反应情况举例如下：

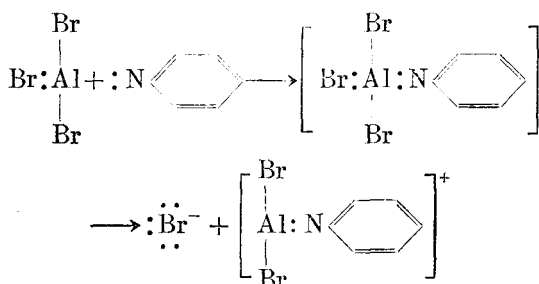


氯化硼及其相似化合物是酸类,具有酸类普通离解的全部性質。例如氯化硼溶于氯苯中可使甲紫指示剂呈酸性顏色。加入鹼后則使指示剂恢复至鹼性顏色。振搖氧化鋁及四氯化碳混合物并過濾,所得清濾液对甲紫指示剂不显酸性反应。此指示剂不能由于少量的水分而使其水解成氯化氢,加入甲紫至氯化鋁的四氯化碳悬浮液中則由于原来氯化鋁分子的酸性使指示剂显酸性反应。

在氯苯中胺类、醚类、醇类及羧酐类可使甲紫自綠色变为紫色,表示此等化合物均为鹼。很多醇或醚的鹼性較胺为弱。

根据电子学說,酸鹼反应是为中和作用或置换反应。中和就是共价配鍵的形成,中和产物为共价化合物。

二种共价化合物如溴化鋁与吡啶可反应产生白色沉淀并具有充分的高熔点,所以是一种鹽。



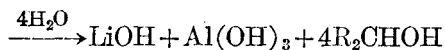
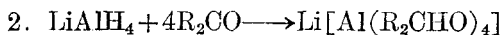
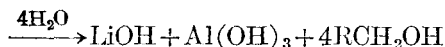
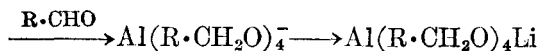
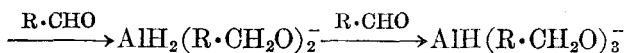
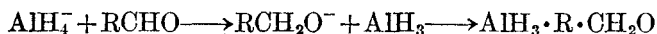
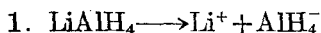
中和产物并不一定是中性,可能是酸性或碱性。事实上,根据此学说氯化铝仅仅是质子与阴离子的中和产物。

置换反应的产生是一个强酸从它所组成的盐置换较弱的酸,或一个强碱向一酸中放出较弱的碱。

应用无极性溶剂的非水溶液滴定即以此学说为基础。

(二) 还原理论

氢化铝锂 (LiAlH_4) 是一种还原剂,可在有机溶剂中起还原作用,将负电元素如氧、氮及卤素等置换。可使醛类、酮类等还原成伯醇及仲醇,还原作用的化学反应历程如下:



基于上式的反应,因此,可用氢化铝锂的非水溶液为滴定剂,滴定醇类、醛类等化合物,从而计算出其含量。

三、酸鹼滴定法

酸鹼滴定法就是將酸性或鹼性化合物以及酸式、鹼式鹽类溶于适当的溶剂中,用高氯酸在冰醋酸的標準溶液,或溶于苯——甲醇的甲醇鈉標準溶液为滴定剂,滴定其含量。

(一) 滴定剂及其标定法

酸滴定剂 柯索夫(Kolthoff)及惠門(Willman)測定無機酸类在醋酸中的离解常数,其中以高氯酸为最强,几种無機酸的酸性依下列的次序遞減:



因此,通常多用高氯酸为滴定剂。

1. 高氯酸的醋酸溶液 (0.1N): 取 8.4 毫升 70% 高氯酸以冰醋酸稀釋至 1 升。通常并加入醋酐以消除 70% 高氯酸中含有的少量水分。但加入时应注意,不要將醋酐直接注入高氯酸中,应在加入适量冰醋酸后加入,然后再以冰醋酸稀釋至刻度。

2. 高氯酸的对二氧陆圓溶液 (0.1N): 取 8.4 毫升 70% 高氯酸以純对二氧陆圓稀釋至 1 升。商品規格的对二氧陆圓,通常含有杂质,当加入高氯酸时即起变色,故应經精制后才可作为溶剂,其精制方法当于溶剂一节中加以討論。

此外,司密斯及伊尼奧(Elliott)曾測定强有机酸在醋酸中的酸性强度及离解常数;甲烷三磺酸 > 氯甲烷二磺酸 > 甲烷二磺酸 > 高氯酸,但其在非水溶液滴定中的实际应用尙待进一步的探研。

酸滴定剂的标定

1. 0.1N 高氯酸的醋酸溶液的标定: 取苯二甲酸氫鉀(标准試

剂),干燥至恒量后精密称取 0.8 克,置于 250 毫升的烧杯或锥形瓶中,加入 80 毫升冰醋酸并加热使其溶解。加 5 滴甲基紫(1% 的醋酸溶液),在搅拌器搅拌下,以高氯酸溶液滴定之,标定时也可采用电位滴定法,用玻璃——甘汞电极系统,但滴定样品时,应采用与标定方法同样的条件,进行滴定。

2. 0.1N 高氯酸的对二氧陆圆溶液的标定:苯二甲酸氢钾不溶于中性有机溶剂中,因此,改用苯二胍为基准物质以进行标定。苯二胍是于 95% 乙醇中重结晶,然后再于甲苯中重结晶,并在 110°C 干燥至恒量。精密称取 0.7 克置入 250 毫升锥形瓶中加 20 毫升对二氧陆圆使其溶解,然后以 80 毫升苯稀释之。加 5 滴甲基红指示剂(1% 的无水甲醇溶液),以高氯酸溶液滴定至红色。或用电位滴定确定终点。

鹼滴定剂

1. 甲醇锂溶液(0.1N):一般实验室多采用甲醇钠或甲醇钾的苯——甲醇溶液为滴定剂。此等滴定剂通常易与有机酸作用产生胶状沉淀而使目视的终点不明晰,或遮盖电极表面影响电位终点,所以有时也用甲醇锂的苯——甲醇溶液作为碱滴定剂。

取新切金属锂约 0.6 克,溶于 150 毫升无水甲醇中,并将烧瓶置于冰水中冷却,当作用完全后,加入 850 毫升干燥苯,如产生混浊或沉淀可加入适量的甲醇使溶液澄清。此滴定剂贮于自动滴定管中,避免二氧化碳及水分的侵入。

2. 甲醇钠溶液(0.1N):取新切金属钠约 2.3 克,溶于 100 毫升无水甲醇中,并将烧瓶置于冰水中冷却。作用完全后加 50 毫升甲醇及 850 毫升干燥苯。含醇量应保持最低浓度,但如发生混浊或沉淀可加适量甲醇使其澄清。贮藏方法与甲醇锂相同。

3. 甲醇钾溶液(0.1N):制备 0.1N 甲醇钠或甲醇锂溶液需甲醇 150 毫升及苯 850 毫升,但制备 0.1N 甲醇钾溶液则仅需甲醇 75 毫升而加苯 925 毫升。甲醇钾的碱性较甲醇钠或甲醇锂为强。

取新切的金屬鉀 4 克，溶于約 20 毫升無水甲醇中，并將燒瓶置于冰水中冷却。作用完全后，以干燥苯稀釋至 1 升。醇含量应保持最低濃度，但溶液如有混濁或沉淀則可加入适量甲醇使其澄清。貯藏方法与甲醇鉀溶液相同。

4. 氨基乙醇鈉溶液 (0.1N): 氨基乙醇鈉滴定剂多用于电位滴定法以滴定弱酸性酚类化合物。

取新切金屬鈉 5.0 克溶于 200 毫升新精制的羥基乙胺 (Ethanol amine) 中，并冷却容器。溶解后所成的溶液以羥基乙胺稀釋至 1 升。

5. 0.1N 三苯基甲烷鈉 (Sodium triphenylmethane) 溶液: 此滴定剂为最强的鹼，用以滴定極弱酸性的化合物如吡咯类 (Pyrroles) 化合物。

取約 20 克 (9—10 毫升) 45% 鈉汞齐溶于 100 毫升干燥乙醚中。于分液漏斗內盛 12 克純氯化三苯基代甲烷溶于 100 毫升苯的溶液。燒瓶中通入氮气，并自分液漏斗中加入氯化三苯基代甲烷的苯溶液。加畢后，振搖經 12—14 小时。三苯基甲烷鈉經熔結玻璃漏斗 (Sintered glass funnel) 濾至貯液瓶中，并由分液漏斗滴加 125 毫升干燥乙醚及 125 毫升干燥苯的混合液，所成的溶液濃度約 0.07—0.08N。

鹼滴定剂的标定 所有上述的鹼滴定剂均可用苯甲酸进行标定:

取苯甲酸 (标定用試剂) 約 0.4 克，精密秤定之，加 80 毫升鹼性溶剂使其溶解 (鹼性溶剂的選擇見下节)，加 5 滴 1% 的麝香草酚藍、偶氮紫或其他适当指示剂以未标定的鹼滴定剂滴定之。滴定除可用視力指示剂外亦可用电位滴定法檢出終点。

(二) 溶剂及指示剂

在非水溶液中滴定所用的溶剂，一般的要求如下:

1. 所用的溶剂首先必須价格較廉,許多溶剂虽然在某些方面比較好,但在商業上售价过高。

2. 溶剂必須能溶解欲滴定的化合物或当加入过量的滴定剂时化合物即能溶解。且应如水溶液系統一样,剩余的滴定剂可以进行逆滴定。

3. 滴定产物最好能够溶解于溶剂中,如生成沉淀則必須为晶形及重的沉淀,不应生成膠狀物。

4. 溶剂必須不参与副反应。

5. 所用溶剂应使滴定能用电位法。

溶剂通常分为極性与非極性二大类,但为方便起見亦可分为酸性、鹼性、相对中性、及混合溶剂四类。

酸性溶剂 冰醋酸为酸鹼滴定中最常用的酸性溶剂,具有溶解大多数酸性化合物的卓越特性,应用时其中含有的少量水分可加入醋酐的方法除去(滴定伯胺及仲胺时例外)。

鹼性溶剂

1. 二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide): 通常商品規格即可应用,常用于滴定多种有机酸类(酚类例外)时的溶剂。

2. 正丁胺: 于滴定酸性較弱的化合物时,正丁胺是为最好的溶剂,但易吸收二氧化碳,所以在滴定法中并不广泛采用。是其缺点。

3. 乙二胺: 乙二胺为滴定酚类化合物及極弱酸性的有机酸类化合物的优良溶剂。通常可自 95—100% 的乙二胺經脫水精制而得無水純品。

相对中性溶剂 相对中性溶剂为苯、氯苯、氯仿、对二氧陆圆、醋酸乙酯、無水甲醇、硝基苯、甲苯及二甲苯(均为化学純)。其中以对二氧陆圆为最常用,但其純度对滴定有很大影响,尤其在制备高氯酸溶液則更易生成棕色溶液,因此,非水溶液滴定所用的对二氧陆圆应以下列方法进行精制:

每升对二氧陆園中加 20 克石棉,时常振搖,經一小时后,以舖有石棉的漏斗過濾至貯液瓶中即得。

指示剂 非水溶液的酸鹼滴定,其所用的指示剂一般常用者有結晶紫、甲紫、中性紅、甲基紅、麝香草酚藍及偶氮紫等。不同溶剂所采用的指示剂見表 1。

表 1.

溶 剂 系 統	指 示 剂
酸性溶剂: 冰醋酸	甲紫 中性紅
相对中性溶剂: 氯仿 对二氧陆園 醇类 氯苯	甲基紅
鹼性溶剂: 二甲基甲酰胺 丁胺	麝香草酚藍 偶氮紫 鄰硝基苯胺
乙二胺	对羟基偶氮紫

四、还原滴定法

还原滴定法就是应用氢化铝锂 (LiAlH_4) 在非水溶液中滴定溶于适当溶剂中的含还原基团的化合物(如醇类、酮类、酯类等)。从滴定剂消耗的量计算化合物的含量。

滴定剂 还原滴定所用的滴定剂为氢化铝锂的四氢化呋喃(Tetrahydrofuran) 溶液或酰胺铝锂(Lithium Aluminum Amide)的四氢化呋喃溶液。氢化铝锂的制备方法如下:

将 33 克 LiH 在 250 毫升乙醚中的粗制悬胶液置入三口瓶(2 升)内,瓶口装有搅拌器,迴流冷凝器和分液漏斗,加热至沸并于 1—2 小时内添加 750 毫升 AlBr_3 的乙醚溶液,这时混合物再沸腾 3—4 小时。氢化铝锂溶液经玻璃棉倾注过滤,滤液经真空蒸发并于 70°C 干燥,得 LiAlH_4 37 克。

上述制得的氢化铝锂依下法配制滴定剂溶液:

1. 氢化铝锂溶液(1N): 取氢化铝锂约 25 克,置于圆底烧瓶中,加 1 升四氢化呋喃,迴流 24 小时,静置后滤去混浊物,贮于充有氮气之自动滴定装置中。

2. 酰胺铝锂溶液(1N): 加略过量的二丁胺或氮陆圆(piperidine)于 1N 氢化铝锂溶液 1 升中,此溶液贮于充有氮气的瓶内。

滴定剂的标定 试剂规格的正丙醇经金属钠脱水蒸馏,收集其中馏出部分。称取此精制正丙醇 50 克以干燥纯苯稀释至 1 升,并贮于自动滴定装置中。氢化铝锂或酰胺铝锂溶液即以此溶液进行标定,用苯对氨基偶氮苯为指示剂或用电位滴定法检出终点。

滴定方法 精确称取一定量的样品,加 25 毫升四氢化呋喃及一定量的氢化铝锂溶液,迴流一小时后,用丁醇的标准溶液滴定剩余的氢化铝锂,根据化学反应计算样品的含量。