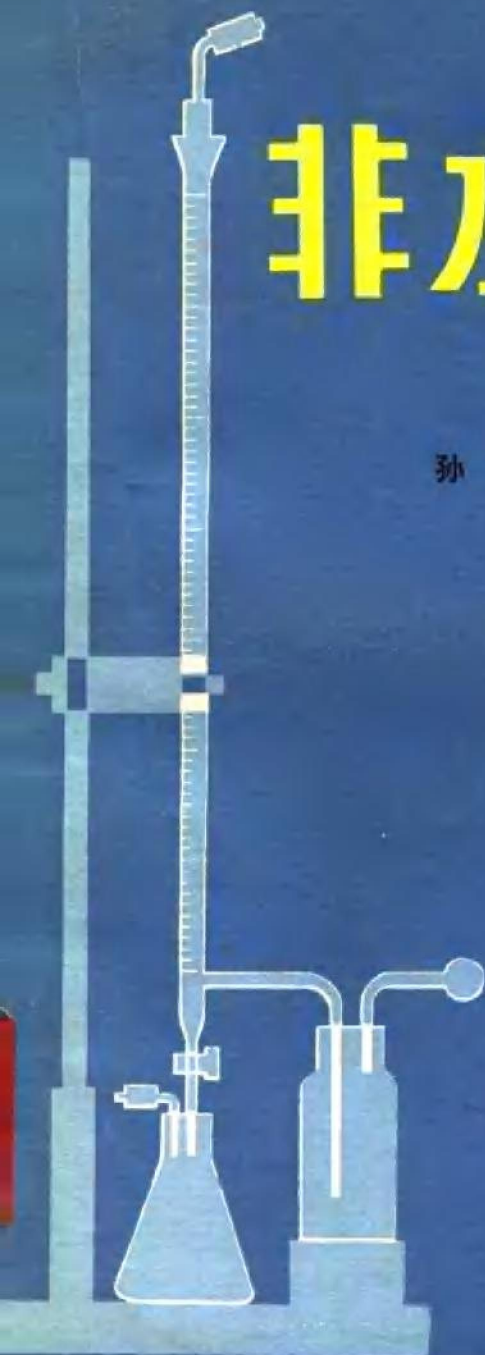


非水滴定

上册

孙 谨 吴莲宝 编著



科学出版社

非 水 滴 定

上 册

孙 谨 吴莲宝 编著

科 学 出 版 社

1983

内 容 简 介

非水滴定法是容量分析的一个重要分支,有很重要的应用价值。

本书分上、下两册,共十六章,在系统阐述非水滴定的基本原理和滴定方法的基础上,综述了国内外非水滴定的新进展。上册为基础篇,共六章,分别讨论了酸碱理论、溶剂性质及其对酸碱强度的影响、非水溶液中的酸碱平衡、非水滴定中决定终点的方法和原理、非水滴定剂和基准物、准确滴定方法的选择等专题。下册为应用篇,共十章,除第七章为无机分析外,其余九章均为有机分析,详细地介绍了有机功能团的经典的和新的非水滴定法,并对其中的一些方法作了评述。

本书可供从事化学分析的技术人员、科学研究工作者和大专院校有关专业师生参考。

非 水 滴 定

孙 谨 吴莲宝 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年5月第一版 开本: 850×1168 1/32

1983年5月第一次印刷 印张: 11 1/2

印数: 0001—6,700 字数: 302,000

统一书号: 13031·2230

本社书号: 3053·13-4

定 价: 2.15 元

序 言

非水滴定是指用水以外的其它溶剂作滴定介质的一种容量分析法,已有五十多年的发展历史。在最初的二十余年里,人们主要从事非水质子酸碱滴定实用问题的研究,直到 1956 年才在理论上取得重大突破,近二十多年来又不断发现和采用新溶剂系统、新滴定剂、新指示剂和新电极系统;自动滴定仪,特别是电位曲线自动记录仪的研制成功,使非水滴定法中的许多复杂问题和人工滴定中所不能克服的困难迎刃而解。非水滴定法已成为有机分析,特别是有机功能团定量分析的一个重要手段,并显示出适于进行微量分析的特点。现在每年仍有大量文献报道在理论和应用方面所取得的新成果,这说明,非水滴定法仍有广阔的发展前景。

非水溶剂用作滴定介质有如下几个方面的优点。

(一) 非水溶剂对有机化合物的溶解能力比水强。在水中能溶解的物质是很有限的,分子量大、极性弱的生物碱,高级脂肪酸,甚至一些高级脂肪酸盐,都不溶解于水。这些物质都必须用非水溶剂作滴定介质。现在我们使用的非水溶剂种类很多,能溶解的物质范围很广。过去不能在水中滴定的物质,现在大多可以进行非水滴定。从历史观点看,非水滴定法也是从解决许多有机化合物的滴定介质(即溶解度)问题而开始发展的。

(二) 水的两性太强,能在水中滴定的酸和碱的范围很窄。水溶液中最强的酸是水合氢离子 H_3O^+ ,但滴定象苯胺这样的弱有机碱时,其酸度还不够强。另一方面,氢氧离子 OH^- 虽是水溶液中最强的碱,但滴定酚这样的弱有机酸时碱度也不够强。非水溶剂中的酸性溶剂能增强溶质的碱度,碱性溶剂则能增强溶质的酸度。因此,弱有机碱便可在酸性溶剂中顺利滴定,弱有机酸则可在碱性

溶剂中顺利滴定。

(三) 水的两性和强极性使它既不能区分酸的强度, 也不能区分碱的强度。水是一种均化效应 (leveling effect) 很强的溶剂。有一类非水溶剂的两性和极性都很弱, 对酸的强度和碱的强度都有很明显的区分效应, 称为区分性溶剂。分析化学不仅要解决总酸度和总碱度的测定问题, 也要解决区分不同强度的酸或碱的问题。区分滴定不仅有理论价值, 也有很重要的实际意义。实践证明, 区分滴定只能在非水区分性溶剂中完成。

(四) 本身会与水起反应而生成酸的某些物质, 如酰基氯和酸酐, 其夹杂的游离酸不能用水而只能用适宜的不含水的非水溶剂作直接滴定的介质。

(五) 有机和无机化合物中游离水分的测定以及涉及水的产生与消耗的有机功能团分析, 都不能在水中而须在非水溶剂中完成。著名的卡尔·费休测水法及其在有机功能团分析中的应用, 便是非水滴定法的一个重要分支。

(六) 由于非水溶剂一般能降低沉淀溶度积和增加络合物稳定性, 近年来的研究成果进一步证明, 在非水溶剂中进行沉淀、络合及非质子酸碱滴定有很大的优越性, 实用价值正在探讨。

本书讨论的重点是非水质子酸碱滴定, 同时也以相当的篇幅介绍非质子酸碱滴定、非水氧化还原滴定、非水络合滴定、非水沉淀滴定的基本原理和若干有价值的实际应用。

本书分上、下两册出版, 上册为基础篇, 共六章; 下册为应用篇, 共十章。

本书大纲和部分初稿承中国科学院学部委员、化学研究所梁树权研究员和中国医学科学院药物研究所周同惠研究员审阅, 提出宝贵意见。梁树权研究员亲自为本书定名为《非水滴定》。本书初稿承南京药学院药学系于如嘏教授两次全面系统仔细审阅; 修改稿又经南开大学化学系余仲建教授审阅, 提出若干具体修改意见。修改定稿后, 余仲建教授、周同惠研究员和北京大学化学系

张锡瑜教授又热情建议分上、下两册出版。北京市药品检验所范慧娟药师曾帮助收集部分资料。在此，谨向他们表示深切的谢意。

因水平所限，书中缺点和错误在所难免，恳请批评指正。

作 者

1980年5月

目 录

序言	iii
第一章 酸和碱的概念	1
1.1 早期的概念	1
1.2 Arrhenius 的电离理论	2
1.3 Franklin 溶剂系统理论	3
1.4 酸和碱的质子理论	5
1.5 酸和碱的电子理论	10
1.6 给予体-接受体酸碱理论	14
1.7 离子移变理论	15
1.8 酸和碱的 Usanovich 理论	17
1.9 小结	20
参考文献	21
第二章 溶剂	22
2.1 溶剂的分类	22
2.2 溶剂的性质对溶质酸碱强度的影响	26
2.3 各类溶剂的应用范围	45
2.4 溶剂的纯制	59
2.5 常用溶剂的 D 及 pK_s 值	78
参考文献	79
第三章 非水溶液中的酸碱平衡	85
3.1 质子酸碱平衡	85
3.2 非质子酸碱平衡	115
参考文献	117
第四章 决定终点的方法和原理	119
4.1 指示剂理论及目视滴定	119

4.2	光度滴定·····	156
4.3	电位滴定·····	175
4.4	伏安法和电流分析法·····	212
4.5	电量滴定·····	217
4.6	电导滴定·····	221
4.7	高频滴定·····	227
4.8	温度滴定·····	234
	参考文献·····	247
第五章	滴定剂与基准物·····	259
5.1	酸滴定剂·····	259
5.2	碱滴定剂·····	275
5.3	氧化还原滴定剂·····	295
5.4	其它滴定剂·····	299
5.5	基准物·····	300
	参考文献·····	305
第六章	滴定方法论·····	310
6.1	质子酸碱滴定法·····	310
6.2	非质子酸碱滴定法·····	330
6.3	氧化还原滴定法·····	333
6.4	络量法·····	345
6.5	沉淀滴定法·····	346
	参考文献·····	347
附录	·····	352

目 录

第七章 无机物的滴定	361
7.1 无机酸	361
7.2 无机盐	368
7.3 水分测定	412
参考文献	417
第八章 羟基化合物的测定	424
8.1 直接滴定	424
8.2 间接滴定	474
8.3 醇当量的测定	502
参考文献	506
第九章 羧酸化合物的测定	511
9.1 质子酸碱滴定法	512
9.2 其它测定方法	541
参考文献	543
第十章 酸衍生物的测定	548
10.1 能烯醇化的活性次甲基及酰亚胺基化合物	548
10.2 含磺酰胺基的化合物	588
10.3 硝基化合物	609
10.4 含酯基的化合物	620
10.5 酰基卤及烷基卤	628
10.6 酸酐的测定	641
10.7 其它	650
参考文献	651
第十一章 含氮有机碱的测定	657
11.1 胺类的测定	657

11.2	杂环氮有机碱的测定	719
11.3	生物碱的测定	738
11.4	含氮有机碱盐类的测定	779
11.5	含氮碱混合物及含氮碱盐混合物测定	809
11.6	含氮有机碱药物的测定	834
	参考文献	876
第十二章	羰基化合物的测定	893
12.1	肟化法	893
12.2	成脎法	907
12.3	醛(或酮)胺缩合	912
12.4	氧化还原法	915
	参考文献	919
第十三章	重键及环氧化合物等的测定	921
13.1	双键的测定	921
13.2	三键的测定	939
13.3	环氧基的测定	944
13.4	氮丙啶基的测定	959
13.5	环丙基环的测定	960
	参考文献	961
第十四章	含硫有机化合物的测定	964
14.1	硫醇基的测定	964
14.2	砷基(包括硫脲基)的测定	984
14.3	其它含硫有机功能基的测定	991
	参考文献	997
第十五章	其它功能基的测定	1000
15.1	烷氧基的测定	1000
15.2	有机磷功能基的测定	1006
15.3	有机硅功能基的测定	1012
15.4	有机金属化合物的测定	1017
15.5	有机酸盐的测定	1022

15.6 其它功能基的测定.....	1036
参考文献.....	1044
第十六章 制剂及复方药物分析法原则.....	1049
16.1 复方药物的滴定法设计.....	1049
16.2 制剂分析的基本原则.....	1061
参考文献.....	1067
后记.....	1069

第 一 章

酸和碱的概念

酸和碱的概念至今还没有准确的定义。对酸和碱认识的不断深化和对非水化学的研究,直接影响着非水滴定技术的产生、发展和应用。因此,在系统介绍非水滴定技术之前,有必要先讨论酸和碱的概念。

1.1 早期的概念^[1,3]

早在十七世纪时, Boyle 就已注意到,“酸”和“碱”在化学行为上是相反的,例如,它们对色素(石蕊、花色素)及多种有机染料的作用相反。当时,将“酸”设想为能钻进金属内部并能使其溶解的一种针状物;后来关于“酸”和“碱”的给予体(donor)-接受体(acceptor)理论的形成,就与这种萌芽思想有联系。

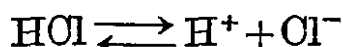
早期关于“酸”、“碱”概念曾有过两个著名假说: Lavoisier 根据非金属元素燃烧时能生成氧化物而显酸性提出过“氧酸”说, Davy 因注意到酸性物质分子中大都有氢原子而提出“氢酸”说,这两个假说都很片面,但“氢酸”说曾风行一时,直到创立了酸碱电离理论才失去其主导地位。可是,“氢酸”(H-acid)这一术语至今仍为人们所沿用。

当时, Davy 已经意识到,物质的酸性不能单纯归因于某种特殊元素起决定作用,而是与物质内部结构分布情况有关联。 Berzelius 曾更明确地指出,原子是借静电力结合的,原子内虽同时拥有正负电荷,但其中必有一种电荷占优势,静电作用力使原子结合成化合物,化合物的酸碱性不是由某特殊载体而是由物质结构

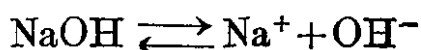
所决定。酸碱性是物质在特定条件下表现的一种特性，而“两性”(amphiprotic)则是许多物质的通性。

1.2 Arrhenius 的电离理论^[1,2]

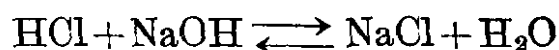
Arrhenius 的电离理论修正了“氢酸”说，认为物质的酸碱性应根据溶解于水时所表现的电离性质来决定，在水中能电离产生氢离子(H^+)的称为酸，如



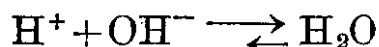
能电离产生氢氧离子(OH^-)的则称为碱，如



酸碱中和便产生盐和水，

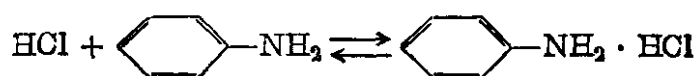


中和作用是氢离子与氢氧离子结合生成实际上不解离的水的反应过程，



以此概念为基础，便建立了水溶液的 pH 标尺，借以衡量水溶液的酸度和碱度。

Arrhenius 关于“酸”和“碱”的概念，在非水系统中并不适用，因为许多物质在非水溶剂中也有酸碱反应，如氨溶解于丙酮时显碱性，但未产生 OH^- ，盐酸与苯胺在苯、无水乙醇、无水乙酸、无水丙酮等溶剂中都能起中和反应，



也都未产生 H^+ 和 OH^- 。

可见，是否会产生 H^+ 和 OH^- 并不是衡量某物质是酸是碱的唯一标准。

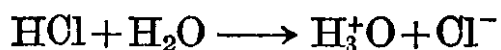
从现代化学观点看，电离理论过分夸大离子在化学反应中的地位而忽略了溶剂对物质酸碱性的影响，因而不能圆满解释非水溶液中的中和反应。

1.3 Franklin 溶剂系统理论^[1, 2, 4]

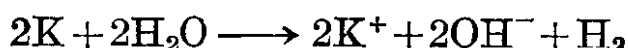
Franklin 理论奠定了类水溶剂化学的基础, 它与 Arrhenius 电离理论不同, 最早强调溶剂的作用, 认为任何物质在与溶剂起反应时才能表现出酸碱性, 并把酸、碱、盐看成是溶剂衍生物或溶剂化作用产物, 分别称为溶剂合酸 (solvoacid)、溶剂合碱 (solvobase) 或溶剂合盐 (solvosalt), 它们都是电解质。

Franklin 理论认为, 酸是溶于溶剂后能增加溶剂阳离子浓度的物质, 碱则是能增加溶剂阴离子浓度的物质。由此, 分子中不含氢原子的物质仍然可以是酸。举例如下:

水为溶剂

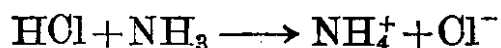


酸 溶剂 溶剂阳离子

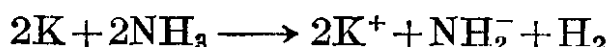


碱 溶剂 溶剂阴离子

氨为溶剂

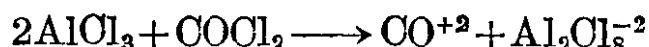


酸 溶剂 溶剂阳离子



碱 溶剂 溶剂阴离子

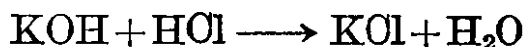
碳酰氯为溶剂



酸 溶剂 溶剂阳离子

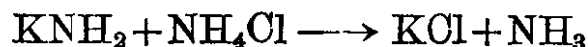
衍生出酸、碱、盐的溶剂称为典型溶剂 (type solvent), 如上述的水、氨、碳酰氯等都是。溶剂合酸与溶剂合碱起中和反应时便产生典型溶剂和溶剂合盐, 例如:

在水中,



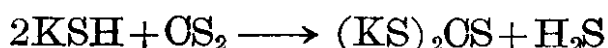
溶剂合碱 溶剂合酸 溶剂合盐 典型溶剂

在氨中,



溶剂合碱 溶剂合酸 溶剂合盐 典型溶剂

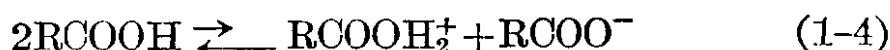
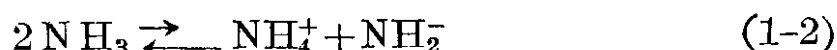
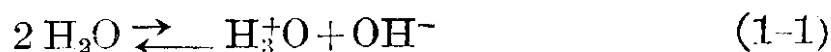
在硫化氢中,



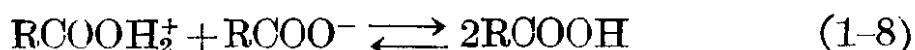
溶剂合碱 溶剂合酸 溶剂合盐 典型溶剂

这一理论所提出的“酸”、“碱”、“盐”的概念在水以外其它溶剂中也适用, 并说明明确有不含氢离子的酸存在。

溶剂自身解离的概念(autodissociation)实际上也是根据这一理论提出的,可表示为

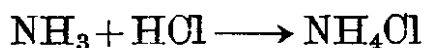


溶剂自身解离包括后面要讨论的溶剂自递质子迁移反应(solvent autoprotolysis),解离生成的阳离子称溶剂阳离子(lyonium ion),生成的阴离子称溶剂阴离子(lyate ion). 只有两性溶剂才会显示出溶剂自递质子迁移作用. 这些溶剂中的中和作用实质上是溶剂阳离子与溶剂阴离子的结合,例如在水、氨、醇、羧酸等溶剂中可分别表示为



Franklin 理论为两性溶剂中的酸碱中和反应提供了很有条理的 解释,而对无质子惰性溶剂(aprotic solvent)即不能解离产生质子的 那些溶剂则完全不适用.

这一理论的缺点是: (1)只说明了溶剂的影响,但却未阐明物质酸碱性与其本身分子结构的关系. (2)仍过分强调酸碱反应仅表现为离子反应,以致不能解释非极性溶剂中的中和反应. 例如氨与氯化氢在苯中的中和反应并非离子反应,



此反应也不会产生溶剂苯,此反应甚至可在无溶剂的气态中进行.

这一理论曾讨论过许多溶剂系统,十分复杂,不拟详述.

后来有人对这一理论作过修正:例如根据 SnCl_4 , FeCl_3 , SiCl_4 , AsCl_3 以及 SO_3 等在二氯氧硒(SeOCl_2)中都是很典型的酸,曾提出酸是能从溶剂分子取得电子对的物质,碱则是能给予溶剂分子以电子对的物质. 还有人说,酸是一种电子构型不全的物质.

1.4 酸和碱的质子理论^[2,4]

Brønsted-Lowry 的质子理论对“酸”和“碱”所提出的概念不是以所涉及的化合物或离子的克式量化学组成 (formal chemical composition) 为根据, 而是以起反应的方式为根据。此理论的要点如下:

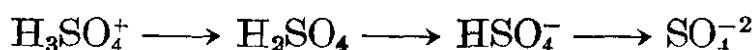
1.4.1 酸和碱的定义

酸能放(给)出质子(H^+), 碱能结合(接受)质子。相对地说, 碱与一质子结合即成酸, 酸给出一质子即成碱。一个酸和一个碱的对偶仅相差一个质子, 合在一起就叫做共轭酸-碱对偶, 此系最简单的缓冲系统,



对应的酸和碱称为共轭酸和共轭碱。质子理论就是从质子取舍来规定酸和碱的定义的。这样, 酸和碱既包括电中性分子, 也包括离子, 范围很广。酸碱性是分子或离子的一种性质。中和反应是酸与碱之间的质子迁移反应, 与有无溶剂存在无关。

根据这一定义, 属于两性物质的范围也扩大了, 例如下述系统



中, 中间两个都是两性物质, 只有两头才是纯粹的酸或碱。如果单从结构上看, 难以想象 H_2SO_4 是一碱, 但从接受质子能力对比上看, 便不难理解。这一理论的一大优点就是, 酸和碱的概念绝对不受电荷限制, 即酸可以是阳离子(如 H_3O^+), 电中性分子(CH_3COOH)或阴离子(HSO_4^-); 碱也是如此。

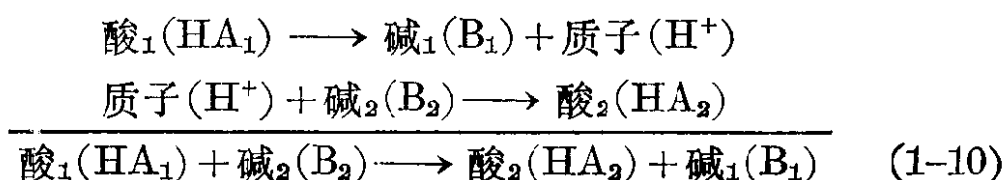
1.4.2 质子溶剂化

质子即氢离子(H^+)系一极小的质点, 半径约为 10^{-13} 厘米, 其大小仅为锂原子直径的 $\frac{1}{20,000}$, 正电荷集中, 势能很大, 性质活

泼,不能单独存在,易于与极性溶剂分子结合成溶剂化质子,例如质子与水分子结合成水合氢离子 H_3O^+ ; 与乙酸结合成乙酸化质子 $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$; 与乙醇结合成乙醇化质子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ 等. 据测定,水在电离时,质子的迁移仅需 10^{-14} 秒,而质子停留在水分子上却能坚持很长时间. 所以,游离质子在液相中实际上是无法检出的. 因此可以认为,是质子与分子或离子的结合物而不是游离质子参加反应. 溶剂化质子是否真实存在,现有争论,但这已不是本书讨论的范围.

1.4.3 中和反应

因中和反应是质子迁移反应,故可由合并两个共轭酸碱对来表示:



此式是质子理论的基本表达式,它说明,只有在碱存在时,酸才能给出质子;酸给出质子和碱结合质子,是彼此互为条件而存在的. 酸和碱都是质子迁移体,前者疏质子,后者亲质子.

1.4.4 溶剂的质子活性

溶剂凡能结合和给出质子的,称为有质子活性,这些溶剂统称为质子迁移性溶剂(protolytic solvent); 凡不能结合和给出质子的,则称为质子惰性,统称为惰性溶剂(inert solvent).

* 现认为水合氢离子系一个质子与四个水分子的结合物,可写成 H_5O_4^+ , 即

