

شماره پایان نامه ۱۶۶۶

دانشگاه تهران

دانشکده داروسازی

پایان نامه

برای دریافت درجه دکتری از دانشگاه تهران

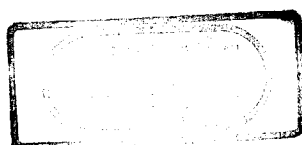
موضوع: تیتراسیون در محیط غیر آبی

استاد راهنما: جناب آقای دکتر رستم مقصودی

نقارش:

محمد هادی عابدی

سال تحصیلی ۴۹-۱۳۴۸



۱۳۷ ✓

تقدیم به :

روح پاک پدرم

تقدیم به :

مادرم که هیچگاه از من غفلت نکرد و از خود گذشتگیهای

فراوان کرد تا نور دانش در قلبم تابانید .

تقدیم به :

برادران و خواهران گرامیم

که همواره پشتیبان من بودند .

تقدیم به :

استاد ارجمند جناب آقای دکتر مقصودی

که با راهنماییهای ارزشمند خویش ، مرا

ترین افتخار فرمودند .

تقدیم به :

استاد ارجمند جناب آقای

دکتر لاله زاری

تقدیم بسہ :

استاد ارجمند جناب آقای

دکتر فرسام

تقدیم بسہ :

ہیئت محترم قضات

با تقدیم شایسته ترین درودها به حضور استادان گرامی  
و ارجمندی که چراغ سعادت فرا راه دانش پژوهان قرار  
داده و با کوشش خستگی ناپذیر، راه ترقی و تعالی را  
بآنان می آموزند و نیز بشکرانه زحماتی که پدر و مادر م  
در این راه متحمل شده اند این صفحات را بحضورشان  
تقدیم می‌دارم .

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۲	اصول نظری تئوریها
۲	تئوری برونشند لوری
۵	حلالها
۹	تئوری لوپس
۱۲	تیتراسیون بازهای ضعیف
۱۵	وسائل کار
۱۶	اندیکاتورها
۱۷	الکترودها
۱۷	کارهای عملی
	تیتراسیون اسیدهای ضعیف :
۲۲	الف - اجسام تیتره کننده
۲۵	ب - وسائل کار
۲۶	ج - حلالها
۲۷	د - معرفها
۲۷	ه - الکترودها
۲۸	و - کارهای عملی
۲۹	دامنه تیتراسیونهای غیر مائی
۳۱	آنالیز تیترا متری غیرمائی

فهرست مطالب

۲

صفحه	عنوان
۳۳	نوترالیزاسیون
۳۵	نقطه پایان واکنش
۳۶	اسیدیمتری در حلالهای غیرمائی
۳۷	حلالها
۳۹	تیتره کننده
۳۹	اندیکاتورها
۴۰	کار عملی
۴۲	کار عملی مربوط به آلکالیمتری در محیط غیرمائی
۴۵	سنجش دی فنیل هیدانتوئین
۴۸	پاشیدنی مائی کلرئیدوات افدرین
۴۹	فسفات کدئین در آ- پ- ث- و قرصهای کدئین
۵۰	آنتی بیوتیکهای تتراسیکلین
۵۱	الیکسیر فنوباریتال
۵۳	دیورتیکهای کلروتیازید
۵۴	تیتراسیون آلکالوئیدها
۵۵	تیتراسیونها در محلول کلروفرضی
۵۹	تیتراسیون در محلول اسید استیک گلاسیال
۶۰	اجسامی که در اسید استیک گلاسیال تیتره میشوند



## فهرست مطالب

۳

صفحه	عنوان
۶۱	رفرانس تیتراسیونها
۶۴	روشهای تعیین محل نقطه پایان واکنش
۶۶	محلول ها
۶۸	استاندارد کردن اجسام تیتره کننده
۶۹	تیتریمتری غیرمائی آمینواسیدها
۷۳	تیتراسیون غیرمائی سولفونامیدها و سولفونها
۷۴	سیستم های غیرمائی
۷۶	جدول تیتراسیون سولفونامیدها با متوکسید سدیم
۷۷	فوائد و زیانهای تیتراسیون غیرمائی
۷۸	اسیدهای هیدروکسی بنزویک و مشتقات آنها
۸۱	خلاصه و نتیجه

مقدمه :

" تیتراسیون در محیط غیر مائلی "

اولین مقاله در باره تیتراسیون موفقیت آمیز اسید های آلی در حلالهای غیر مائلی در سال ۱۹۱۰ منتشر گردید و بعداً تا سال ۱۹۲۷ که کنانت<sup>۱</sup> و هال<sup>۲</sup> اصول تحقیقات خود را ذکر کردند تقریباً کاری در این زمینه انجام نشد. در این تاریخ محققین نامبرده تعدادی از آمینهای آلی را در اسید استیک گلاسیال بتوسط اسید های معدنی قوی تعیین مقدار نمودند.

بعد ها در این زمینه تحقیقات دامنه داری انجام پذیرفت بطوریکه در ۱۵ سال اخیر مقالات تحقیقی متعددی به زبانهای گوناگون منتشر گردیده است. اهمیت فهم اصول واکنشهای اسید - باز، مورد دانشمندان فرانسوی را برآن داشت که اظهار کنند :

" دانستن تعریف اسید ها، مانند درست داشتن کلید شیمی است "

از اینرو تئوریهای برونستد<sup>۴</sup> لوری<sup>۵</sup> و همچنین تئوری لوویس که برای فهم

1- Conant

3- Morveau

5- Lewis

2- Hall

4- Bronsted-Lowry

تیتراسیون در محیط غیر آبی ضروری هستند شرح داده میشوند :

### اصول نظری تئوریها

الف = تعریف اسید ها و بازها :

اگرچه تئوری اسوانت آرنیوس<sup>۱</sup> که در سال ۱۸۸۷ پیشنهاد گردید ابتدا رد شد ،

بعداً بعنوان کلیدی جهت فهم عمل اسید ها و بازها تلقی گردید .

بطور خلاصه مطابق تئوری آرنیوس ، اسید عبارتست از جسمی که در اثر دیسوسیاسیون یون

هیدروژن  $(H)^+$  و باز یون هیدروکسید  $(OH)^-$  تولید کند .

عمل شغنی شدن مطابق این تئوری ، عبارتست از ترکیب یک اسید با یک باز و

تشکیل ملح و آب<sup>۲</sup>

تئوری برونشتد-لوری<sup>۲</sup>

در سال ۱۹۲۳ برونشتد در کپنهاگ و لوری در لندن بدون اطلاع از تحقیقات

یکدیگر این تئوری را ابراز داشتند .

برطبق تئوری برونشتد ، یک اسید جسمی است باردار یا بدون بار که توانائی دادن پروتون

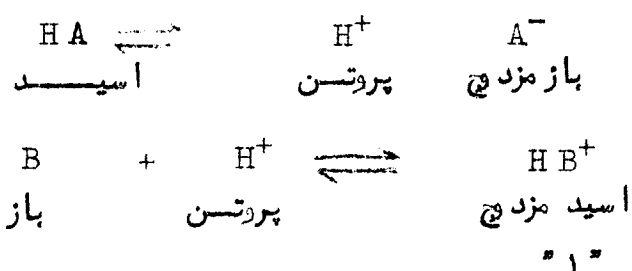
را داشته باشد و همچنین یک باز جسم باردار یا بدون باری است که میتواند از اسید ،

1-Svant Arrhenius

2- Bronsted - Lowry

پروتون بگیرد • بنابراین یک اسید بفرمول HA دیموسیه شده تولید  $H^+$  و  $A^-$  مینماید • یک باز B نیز با گرفتن پروتون ، به اسید مزدوج خود یعنی  $HB^+$  تبدیل میگردد • هربازی دارای اسید مزدوج مربوطه میباشد ، همانطوریکه هر اسیدی - باز مزدوج مربوطه خود را دارا میباشد •

واکنشهای مربوطه را میتوان بدین طریق نمایش داد :



مطابق تئوری پرونشترد - لوری و هاتپوریکه در مثالهای زیر دیدیم یک اسید ممکن

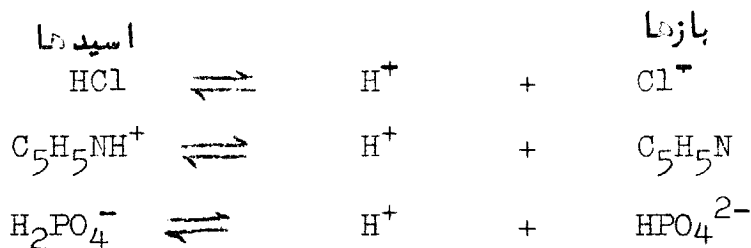
است از لحاظ الکتریکی ، یک ملکول بدون بار باشد مانند :  $HCl$  یا آنکه دارای

بار مثبت باشد مثل :  $C_5H_5NH$  و یا یک قسمت با بار منفی مانند :  $H_2PO_4^-$

یا اینکه ممکن است از لحاظ الکتریکی بدون بار باشد مثل :  $C_6H_5N$  یا یک آنیون

باشد مانند :  $Cl^-$

مثالهایی از اسیدها و بازها :



مطابق این تئوری ، يك اسید وقتی صفات اسیدی خود را ظاهر میسازد که در مجاورت يك باز قرارگیرد و هم چنین يك باز وقتی بازسیته خود را نشان میدهد که در حضور يك اسید قرارگیرد .

قدرت نسبی اسیدها و بازها برحسب شدت تمایل به دادن پروتون و گرفتن پروتون آنها سنجیده میشود . مثلاً : اسید کلریدريك در آب ، اسیدی قوی است زیرا با سانی پروتون از دست میدهد در حالیکه اسید استيك ، اسید ضعیفی میباشد چون خیلی کم یون هیدروژن از دست میدهد . همچنین بر طبق تئوری لوری - برونشتد ، قدرت يك اسید یا باز برحسب حلال یا در محیطی که قرارمیگیرد تخریر پیدا میکند . اسید کلریدريك در اسید استيك گسیال ، اسید ضعیفی میباشد در حالیکه اسید استيك در آمونیاك مایع ، يك اسید قوی است . نتیجتاً قدرت يك اسید نه تنها بستگی به توانائی دادن پروتون دارد بلکه بستگی به حلالی دارد که این حلال تا چه اندازه بتواند از این اسید ، پروتون آزاد نماید . چنین پدیده ای در مورد بازها نیز صحت دارد .

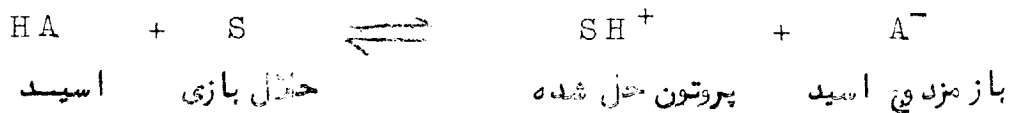
+++++

### حلالهائی

حلالهائی را که در تیتراسیون غیر مائی بنابر برده میشوند میتوان به دستجات  
 پروتوفیلیک - پروتوژنیک - آمفی پروتیک و آپروتیک تقسیم بندی نمود .  
 حلال پروتوفیلیک یا بازیک حلالی است که توانائی گرفتن پروتون از جسم حل شده را داشته

باشد که نتیجه آن تشکیل پروتون محلول در این حلال و باز مزدج آن جسم اسیدی میباشد  
 از جمله این حلالها میتوان آستون ، اترها ( منجمله دیوگسان ) و آمینها ( منجمله  
 آمونیاک مایع ) را نام برد .

طرز عمل چنین حلالهائی بدینگونه خلاصه در روابط زیر آورده میشود :



بدینگونه در فعل و انفعال بالا دیده میشود میزان یا قدرت پروتون دهندگی

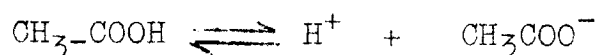
یک اسید در یک حلال بستگی به قدرت بازیک حلال دارد . حلالهای بازیک قوی  
 اتیلن دی آمین یا آمونیاک مایع که تمام پروتون اسیدها را میگیرند . بنابراین در حلالها  
 نمیتوان قدرت اسیدها را از یکدیگر تشخیص داد . ولیکن در حلالهای بازیک ضعیف

- |                |            |                     |
|----------------|------------|---------------------|
| 1- Protophilic | 4- Aprotic | 7- Ethylene Diamine |
| 2- Protogenic  | 5- Basic   |                     |
| 3- Amphiprotic | 6- Dioxane |                     |

مانند آستون ، میتوان قدرت اسیدیته اسید ها را از یکدیگر تشخیص داد و معلوم نمود زیرا در این نوع حلالها قدرت پروتون دهندگی یک اسید فقط بستگی به ماهیت خود اسید دارد .

حلالهای پروتوزنیک اجسامی پروتون دهنده میباشند ، مانند : اسید فرمیک ، اسید استیک ، اسید سولفوریک ، اسید کلریدریک ، مایع و اسید فلئوئوریدریک مایع و چون اسیدیته قوی دارند بنابراین قدرت بازی خود را از دست خواهند داد . این حلالها بازیسته تمام بازها چه قوی و چه ضعیف را خنثی خواهند نمود و بنابراین در چنین حلالهایی نمیتوان مخلوط یک باز ضعیف و یک باز قوی را تعیین مقدار کرد زیرا که بازیسته باز قوی روی بازیسته باز ضعیف اثر کرده و باهم جمع میگردند و بنابراین تشهیمی داده نخواهد شد .

حلالهای آمفی پروتیک آنهایی هستند که هم خاصیت پروتون دهندگی و هم خاصیت پروتون گیرندگی دارند . در این طبقه آب ، الکلها و اسید استیک گلاسیال قرار دارد . قدرت تجزای این حلالها خیلی جزئی است و این خاصیت اسید استیک- گلاسیال که غالباً بعنوان یک محیط تیتراسیون برای بازهای ضعیف بتارفته است در رابطه زیر نمایش داده میشود



که در این نوع تعیین مقدارها اسید استیک خاصیت پروتون دهندگی یعنی اسیدی دارد .