

#### IV.9/ Reacciones ácido-base en medio no acuoso.

##### Disolventes moleculares, anfipróticos disociantes.

En el capítulo 1 se estudiaron los procesos en la formación de disoluciones:

##### Proceso I: Reacciones químicas de disolución:

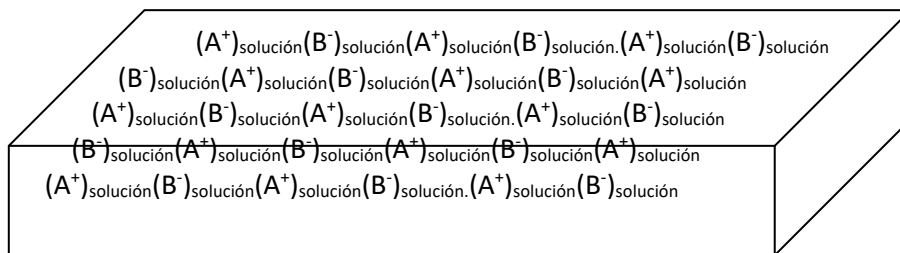
Son reacciones que ocurren por las interacciones *soluto-disolvente* y están determinadas por las características estructurales (eléctricas) del disolvente y del soluto. A su vez pueden ocurrir en una, dos o tres etapas fenomenológicas macroscópicamente determinables:



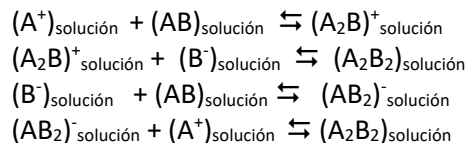
##### Proceso II: Reacciones químicas al equilibrio:

Son reacciones que ocurren por las interacciones *soluto-soluto* y están determinadas por las características estructurales (eléctricas) de los *solutos solvatados*. Las interacciones son de naturaleza fisicoquímica (eléctricas, *efecto del medio salino*) y química, reacciones ácido-base, formación de complejos, formación de fases condensadas, reacciones redox, reacciones de distribución, etc.

##### IIa) Interacciones eléctricas, arreglos coulombianos:



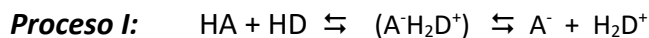
##### IIb) Interacciones químicas, reacciones de intercambio de partículas por ejemplo:



##### Soluciones de ácidos y bases en disolventes anfipróticos.

Los disolventes anfipróticos se caracterizan porque son donadores y aceptores de protones solvatados por si mismos:  $2HD \rightleftharpoons H_2D^+ + D^-$ ,  $K_{DH} = [H_2D^+][D^-]$ .

Al mezclar el disolvente HD con un par ácido-base del tipo HA/A<sup>-</sup> (capítulo 4, Teoría ácido-base del disolvente), el disolvente anfiprótico interactúa con el ácido tanto como molécula solvatante como aceptor – donador de H<sup>+</sup>:



dependiendo de la polaridad del soluto y de la constante dieléctrica del disolvente, predominará la formación del par iónico o bien la disociación iónica.

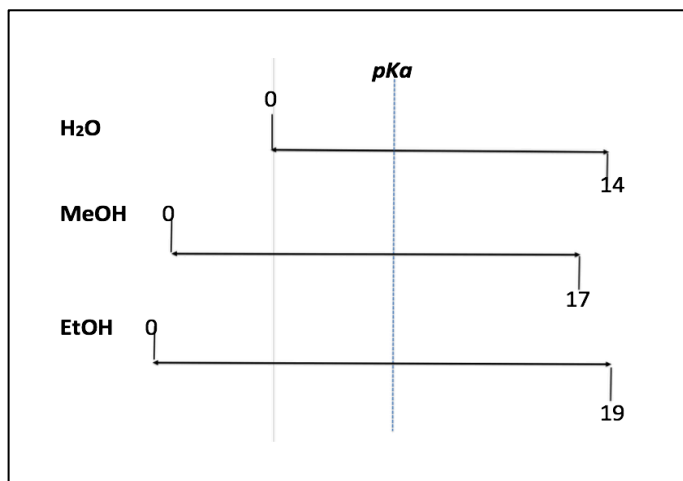
**Disolventes anfipróticos disociantes.**

Los disolventes disociantes se consideran aquellos cuya constante dieléctrica relativa,  $\epsilon_r$ , es superior a 40. Tal es el caso del agua y de los alcoholes como el metanol y el etanol. En estos disolventes el paso intermedio del proceso I, la solvólisis, no predomina y la disociación iónica es la que determina el nivel de acidez de la disolución:  $HA + HD \rightleftharpoons A^- + H_2D^+$ .

La determinación de los valores de pK<sub>i</sub> del equilibrio de autoionización del disolvente, del pK<sub>a</sub> y pK<sub>b</sub> de los pares ácido-base se pueden determinar con los métodos conocidos para el agua y de esta manera correlacionar los niveles de acidez entre estos disolventes. Por ejemplo se conoce la siguiente información para el ácido acético en agua, metanol y etanol:

$\epsilon_r$ :	78.5	32.6	24.6
$2HD \rightleftharpoons H_2D^+ + D^-$ :	pK <sub>DH</sub> = 14	pK <sub>DH</sub> = 16.7	pK <sub>DH</sub> = 19.1
$CH_3COOH/CH_3COO^-$ :	pK <sub>a</sub> (en H <sub>2</sub> O) 4.75	pK <sub>a</sub> (en MeOH) 9.70	pK <sub>a</sub> (en EtOH) 10.4

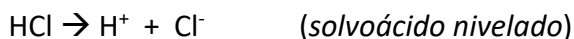
En condiciones estándar los límites de las escalas de acidez en los diferentes disolventes el límite a **pH = 0** está dado por el *lionio* y la forma molecular anfótera del disolvente, H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>/HD, y el límite superior por el par del disolvente molecular con sentido *liato*, HD/D<sup>-</sup>, para pH = pK<sub>i</sub>. El par acético/acetato permite correlacionar las escalas entre estos tres disolventes anfipróticos disociantes:



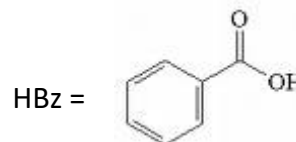
**Reacciones ácido-base en medio no acuoso (1). Titulación de una mezcla de ácidos en medio etanólico.**

En medio acuoso la valoración titulométrica de una mezcla de HCl y ácido benzoico, HBz, no está bien resuelta. En este documento se ilustra el cambio de disolvente para resolver la titulación de esta mezcla. En medio acuoso se conoce la siguiente información:

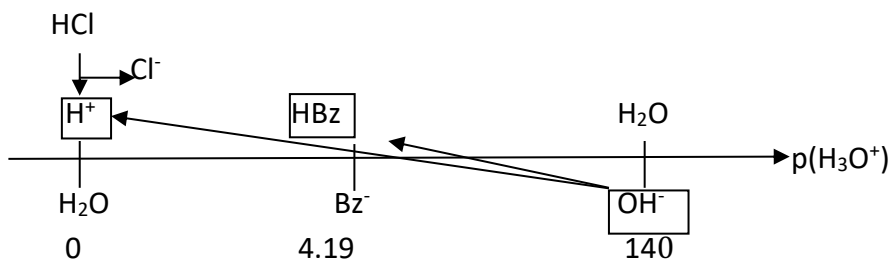
En H<sub>2</sub>O:



$$\text{pK}_{\text{DH}} = 14 = \text{pK}_w$$



Las reacciones operativas de titulación que ocurren en agua en condiciones *estándar* son:



Primera reacción operativa de titulación:



Segunda reacción operativa de titulación:



Con esta información es posible la predicción teórica con las estrategias de cálculo más comúnmente usadas con base a sendas tablas de variación de especies en función de la concentración analítica de los ácidos,  $C_0$ , el volumen de muestra,  $V_0$ , la concentración analítica del titulante,  $C_t$ , y el volumen agregado,  $v$ .

**A) Resolución polinomial formal con base a la ecuación de electroneutralidad y  $\Phi_i$ , (Modelo de Kolthoff):**

Ecuación de electroneutralidad:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Bz}^-] + [\text{Cl}^-]$$

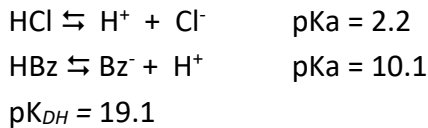
$$\frac{vC_t}{(V_o + v)} + 10^{-pH} = 10^{-14+pH} + \frac{\Phi_{Bz}CoVo}{(V_o + v)} + \frac{CoVo}{(V_o + v)}$$

Para  $\Phi_{Bz} = [1 + 10^{pKa-pH}]^{-1}$ .

Dado que calcular  $[\text{H}^+]$  asignando valores a volumen agregado,  $v$ , requiere la resolución de un polinomio de grado elevado, es conveniente asignar valores de pH y evaluar  $v$  para  $Co = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  $Vo = 5 \text{ mL}$ :

$$v = \frac{Vo(10^{pH-14} - 10^{-pH} + \Phi_{Bz}Co - Co)}{C_t - 10^{pH-14} + 10^{-pH}}$$

En el etanol, abreviado como EtOH se reportan los siguientes datos para los ácidos estudiados:



Si se usa el *liato* propio del disolvente como titulante, i.e. el etóxido de sodio, entonces la ecuación del balance de electroneutralidad queda de la siguiente manera:

$$[\text{Na}^+] + [\text{EtOH}_2^+] = [\text{EtO}^-] + [\text{Bz}^-] + [\text{Cl}^-]$$

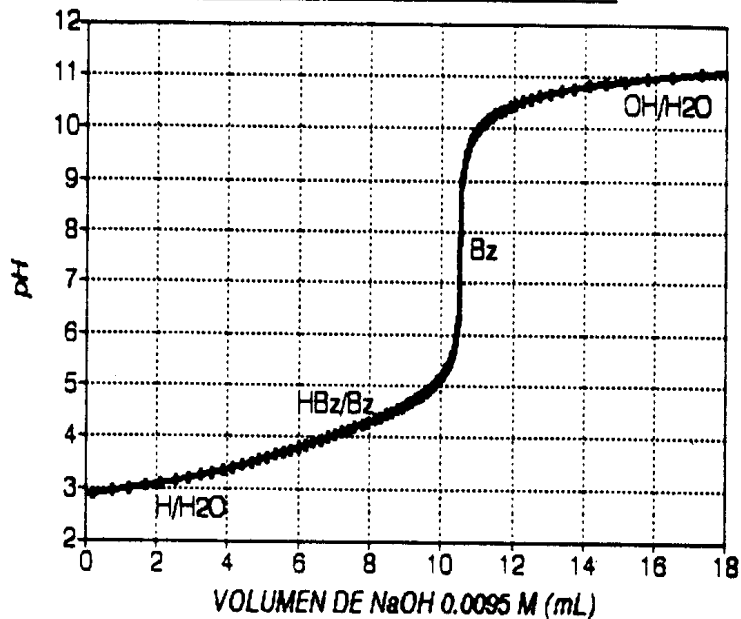
Expresando en función de  $f = (v/V_o)$ , y  $Co = C_t = 0.01 \text{ mol/L}$ , entonces:

$$f = \Phi_{Bz} + \Phi_{Cl} + 10^{pH-17.1} - 10^{-2pH}$$

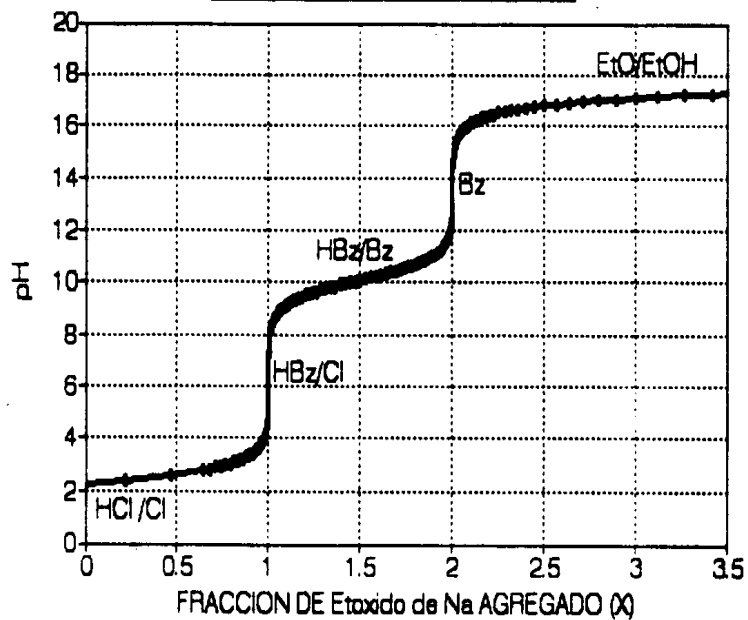
para  $\Phi_{Bz} = [1 + 10^{10.1-pH}]^{-1}$ ,  $\Phi_{Cl} = [1 + 10^{2.2-pH}]^{-1}$  y  $pH = p(\text{EtOH}_2^+)$

Se muestran los gráficos obtenidos con sendas ecuaciones para las titulaciones de la mezcla de ácido clorhídrico  $Co$  y ácido benzoico  $Co = 0.01 \text{ mol/L}$  en agua y en etanol:

CURVA TEORICA DE VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS EN MEDIO ACUOSO



CURVA TEORICA DE VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS EN ETANOL



**B) Resolución con polinomios reducidos con base a las zonas de predominio de especies, (Modelo de Charlot):**

En ambos disolventes se parte de los polinomios de tercer grado de Charlot para ambos disolventes moleculares disociantes:

$$[H^+] = Ka \frac{[Co(1-f) - [H^+] + [OH^-]]}{[fCo + [H^+] - [OH^-] ]} \quad \text{para } [H^+] = [H_3O^+]$$

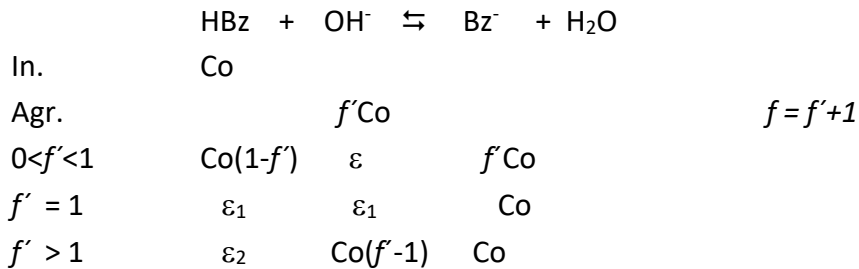
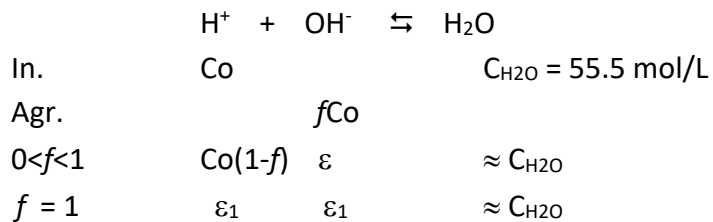
$$[H^+] = Ka \frac{[Co(1-f) - [H^+] + [EtO^-]]}{[fCo + [H^+] - [EtO^-] ]} \quad \text{para } [H^+] = [EtOH_2^+]$$

donde  $f$  es el *parámetro adimensional de operación analítica* definido para las operaciones analíticas de valoración titulométricas de la siguiente manera:

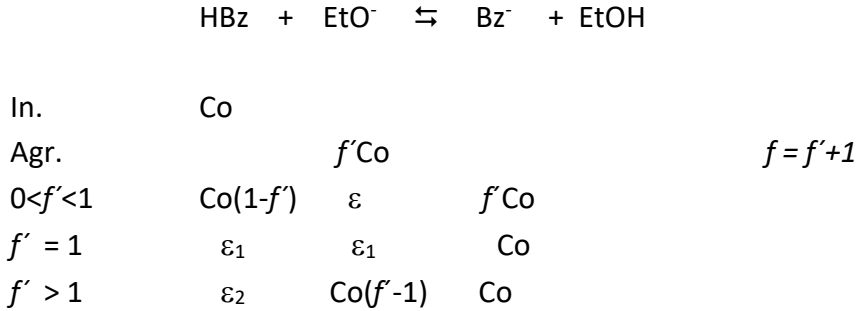
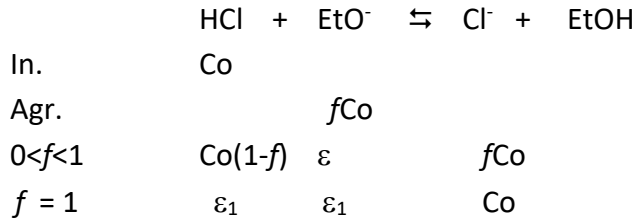
$$f = \frac{n_{agreg}}{n_0} = \frac{vC_t}{CoVo}$$

Las tablas de variación de especies predominantes durante las reacciones operativas de titulación son:

**En agua:**



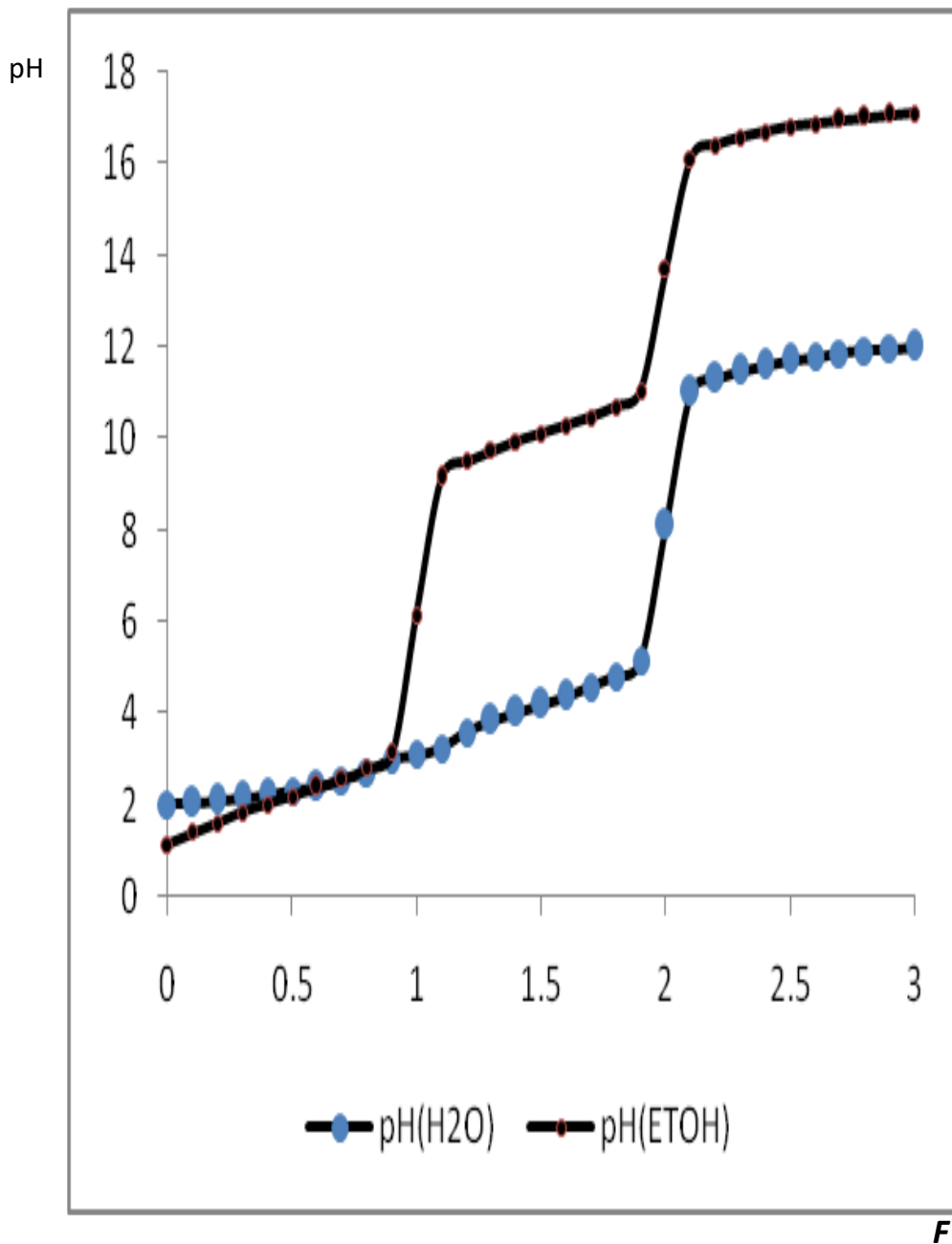
**En etanol:**



Para cada etapa operativa con base a la especie predominante se obtiene el polinomio respectivo a partir de la ecuación de Charlot:

$f$	especies predominantes agua - etanol	pH (agua)	pH (etanol)
0	H <sup>+</sup> - HCl	pH = -log Co	pH = 2.2 + log (α/1-α)
0 < f < 1	H <sup>+</sup> - HCl/Cl <sup>-</sup>	pH = -log[Co(1-f)]	pH = 2.2 + log ((f-[H <sup>+</sup> ])/((1-f)+[H <sup>+</sup> ]))
f = 1	HBz	pH ≈ (4.2/2) - (1/2)logCo	pH = (1/2)(2.2+10.1)
0 < f' < 1	HBz/Bz <sup>-</sup>	pH = 4.2 + log (f/1-f')	pH = 10.1 + log (f/1-f)
f' = 1	Bz <sup>-</sup>	pH = 7+(1/2)(4.2)+(1/2)log Co	pH=9.6+(1/2)(10.1)+(1/2)log Co
f' > 1	OH <sup>-</sup> / EtO <sup>-</sup>	pH = 14 + log [Co(f'-1)]	pH = 19.1 + log [Co(f'-1)]

La gráfica obtenida con las ecuaciones anteriores se presenta abajo:



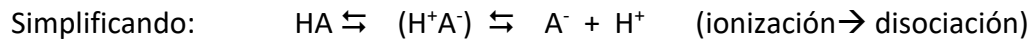
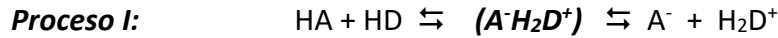
**Titulación de una mezcla de ácido clorhídrico Co y ácido benzoico**  
**Co = 0.1M en agua y en etanol como disolventes, obtenida por polinomios**  
**reducidos en función de análisis por zonas de predominio de especies.**





**Disolventes anfipróticos poco disociantes.**

Para estos disolventes la solvolisis, formación de pares iónicos, predomina frente a la disociación iónica:



Para cada proceso se define una constante de equilibrio:

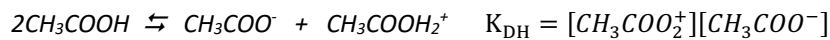
$$K_I = \frac{[H^+A^-]}{[HA]} \quad ; \quad K_d = \frac{[A^-][H^+]}{[H^+A^-]}$$

La constante de acidez,  $K_a$ , detectada experimentalmente es el aporte de ambos procesos:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA] + [H^+A^-]} = K_I K_d$$

Por ejemplo el ácido acético anhidro puro es un disolvente típico de este comportamiento toda vez que tiene un  $\epsilon = 6 < 20$ , y es muy usado en control analítico farmacéutico para cuantificar bases débiles poco solubles en agua.

Su equilibrio de autoionización y senda  $K_{DH}$  corresponde a:



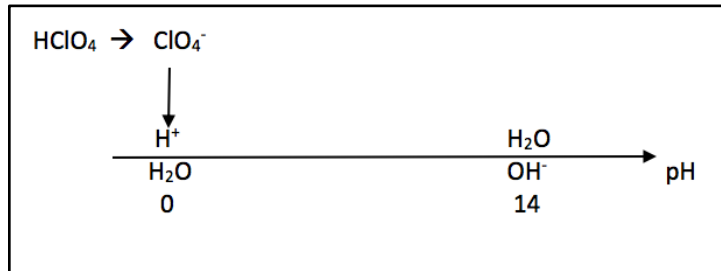
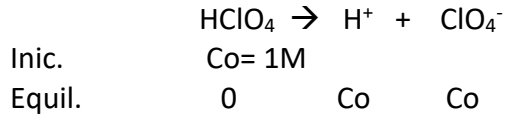
$$pK_{DH} = 14.5$$

---

**Reacciones ácido-base en medio no acuoso (2). Niveles de acidez en medio acético anhidro puro.**

Soluciones de ácido perclórico.

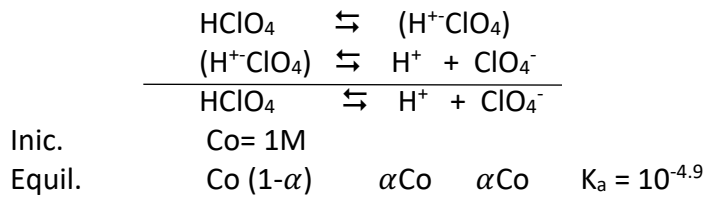
El HClO<sub>4</sub> es un ácido nivelado en H<sub>2</sub>O, en condiciones estándar:



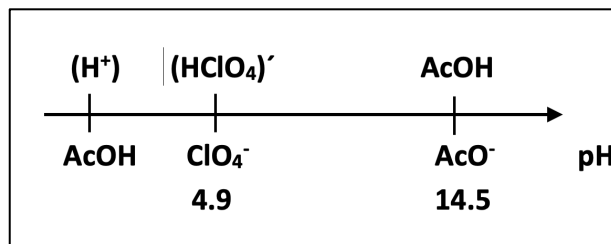
En ácido acético como disolvente el ácido perclórico se disuelve de acuerdo a:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = K_I K_d = 1.3 \times 10^{-5};$$



En condiciones estándar:



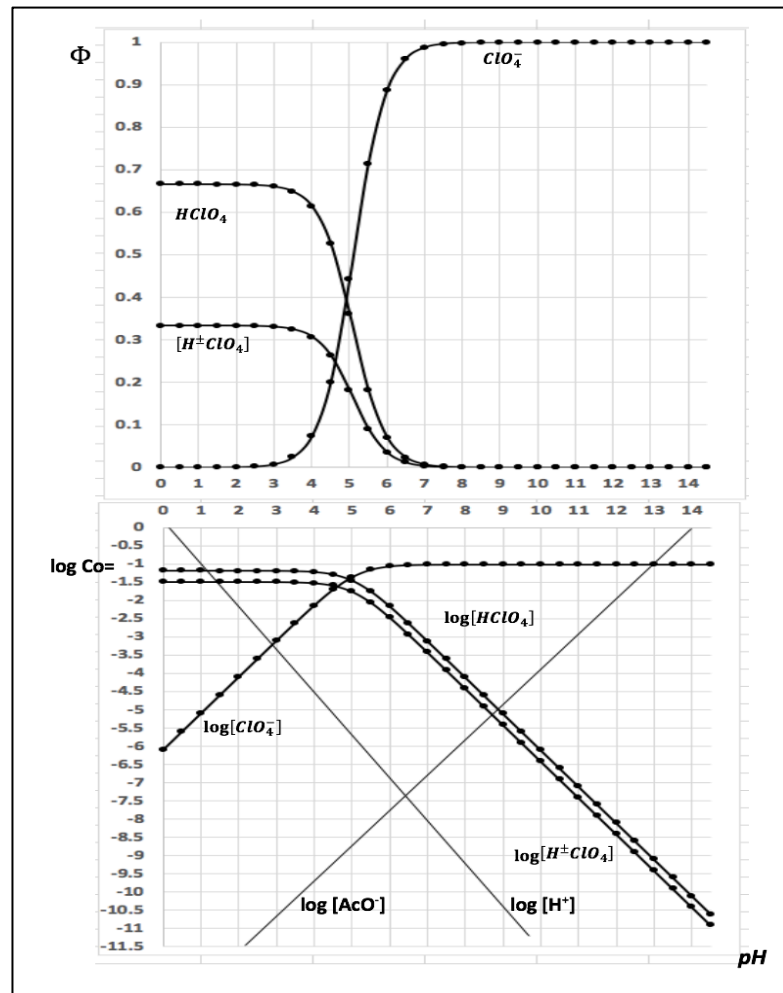
El balance de masa para el ácido perclórico en medio acético puro toma en cuenta las tres especies presentes y con base a los valores reportados de constantes de ionización, disociación y acidez se obtienen sendas expresiones polinomiales de las funciones distributivas y del DLC mostradas a continuación:

$$C_o = [HClO_4] + [H^{\pm}ClO_4] + [ClO_4^-]$$

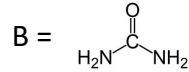
$$\log[HClO_4] = \log C_o + \log \Phi_{HClO_4} = \log C_o - \log \left[ 1 + K_l + \frac{K_a}{[H^+]} \right]$$

$$\log[H^{\pm}ClO_4] = \log C_o + \log \Phi_{H^{\pm}ClO_4} = \log C_o - \log \left[ \frac{1}{K_l} + 1 + \frac{K_d}{[H^+]} \right]$$

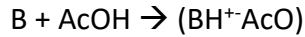
$$\log[ClO_4^-] = \log C_o + \log \Phi_{ClO_4^-} = \log C_o - \log \left[ \left( \frac{1}{K_a} + \frac{1}{K_d} \right) [H^+] + 1 \right]$$



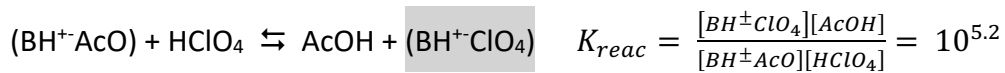
Soluciones de una base del tipo B/BH<sup>+</sup>, la urea, : .



La urea se disuelve en el ácido acético puro prácticamente de manera nivelada:



Un vez disuelta establece los equilibrios químicos siguientes al reaccionar con el ácido perclórico:

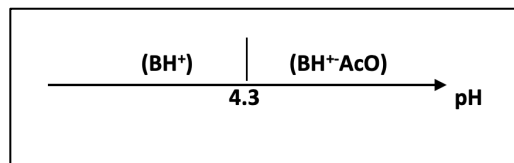


Antes de adicionar HClO<sub>4</sub> el balance de masa el nivel de acidez esta dado por el par conjugado solamente y con base a los valores reportados de constantes de ionización, disociación y acidez se obtienen sendas expresiones polinomiales de las funciones distributivas y del DLC mostradas a continuación:

$$\begin{aligned} C_o &= [\text{BH}^+\text{AcO}] + [\text{BH}^+] \\ \log[\text{BH}^+] &= \log C_o + \log \Phi_{\text{BH}^+} = \log C_o - \log \left[ 1 + \frac{K_{SH}}{K_B[H^+]} \right] \\ \log[\text{BH}^+] &= \log C_o - \log[1 + 10^{-4.3+pH}] \\ \log[\text{BH}^+\text{AcO}] &= \log C_o + \log \Phi_{\text{BH}^+\text{AcO}} = \log C_o - \log \left[ 1 + \frac{K_B}{K_{SH}}[H^+] \right] \\ \log[\text{BH}^+\text{AcO}] &= \log C_o - \log[1 + 10^{4.3-pH}] \end{aligned}$$



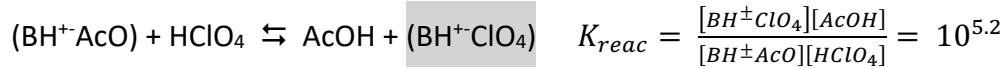
DUZP del la urea en ausencia de ácido perclórico para el par BH<sup>+</sup>/(B)´:



Al adicionar el HClO<sub>4</sub> el balance de masa para la base en medio acético puro toma en cuenta las tres especies presentes:

$$C_o = [BH^{\pm}AcO] + [BH^+] + [BH^{\pm}ClO_4]$$

Dada la baja constante dielectrica del disolvente, la concentración molar efectiva del ión BH<sup>+</sup> es despreciable frente a los pares iónicos y que la reacción de formación del par iónico de éste con el perclorato es muy cuantitativa:

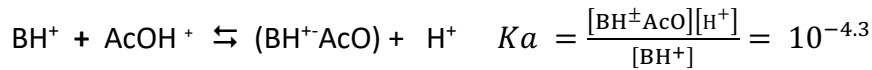
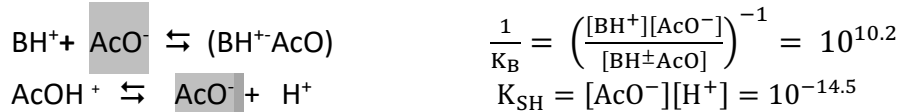


el balance de masa puede expresarse de manera aproximada como:

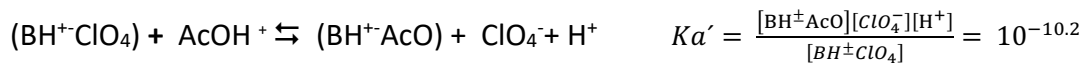
$$C_o \approx [BH^{\pm}AcO] + [BH^{\pm}ClO_4]$$

Con base a los valores reportados de constantes de ionización, disociación y acidez se obtienen sendas expresiones polinomiales de las funciones distributivas y del DLC mostradas a continuación durante la reacción de neutralización:

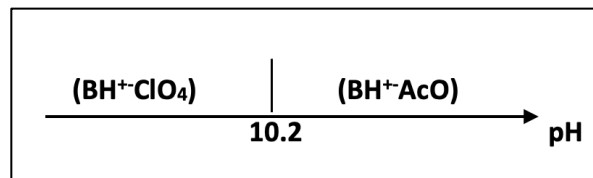
Del K<sub>B</sub> y K<sub>SH</sub> se deduce el equilibrio químico y el valor de la Ka:



La base formada forma un par iónico eestable por la reacción con el ácido perclórico:



Por lo que en condiciones estándar el DUZP del par (BH<sup>+</sup>)'/(B)' es:

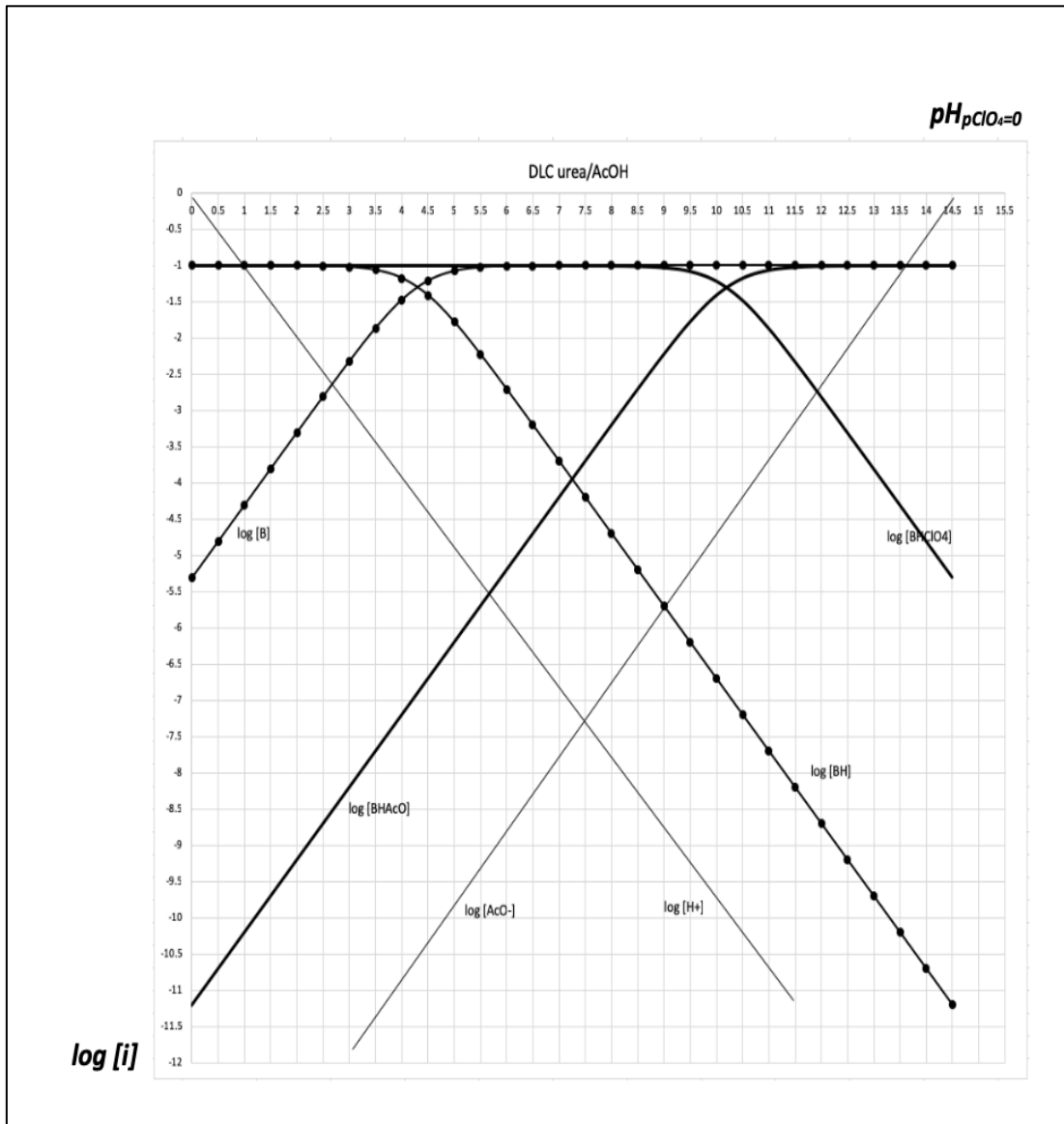


Las funciones logarítmicas de concentraciones en función del pH para el trazo del DLC para un  $pClO_4 = 1$  impuesto y  $pKa' = 9.2$ , son:

$$\log[BH^{\pm}AcO] = \log Co + \log \Phi_{BH^{\pm}AcO} = \log Co - \log \left[ 1 + \frac{1}{Ka'} [H^+] \right]$$

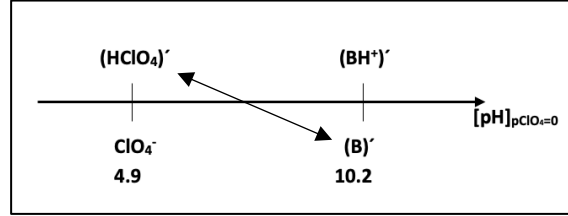
$$\log[BH^{\pm}ClO_4] = \log Co + \log \Phi_{BH^{\pm}ClO_4} = \log Co - \log \left[ 1 + \frac{Ka'}{[H^+]} \right]$$

El DLC siguiente muestra los pares conjugados de la urea en ausencia y en presencia de perclorato:

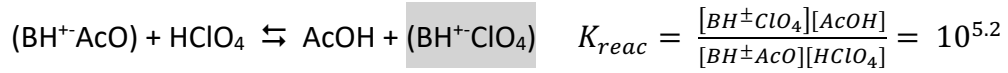


Reacción de la urea con el ácido perclórico.

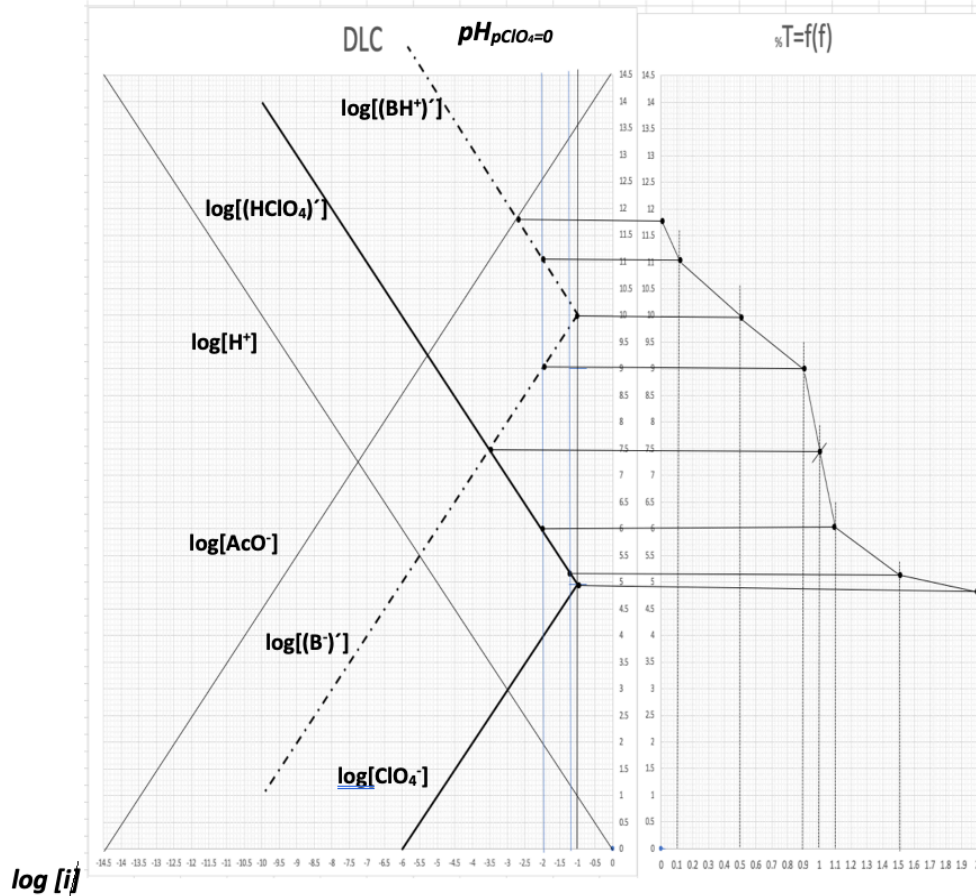
En presencia de perclorato 1 mol/L, la escala de reactividad entre el ácido perclórico,  $(\text{HClO}_4)'$ , y la urea,  $(\text{B})'$  :



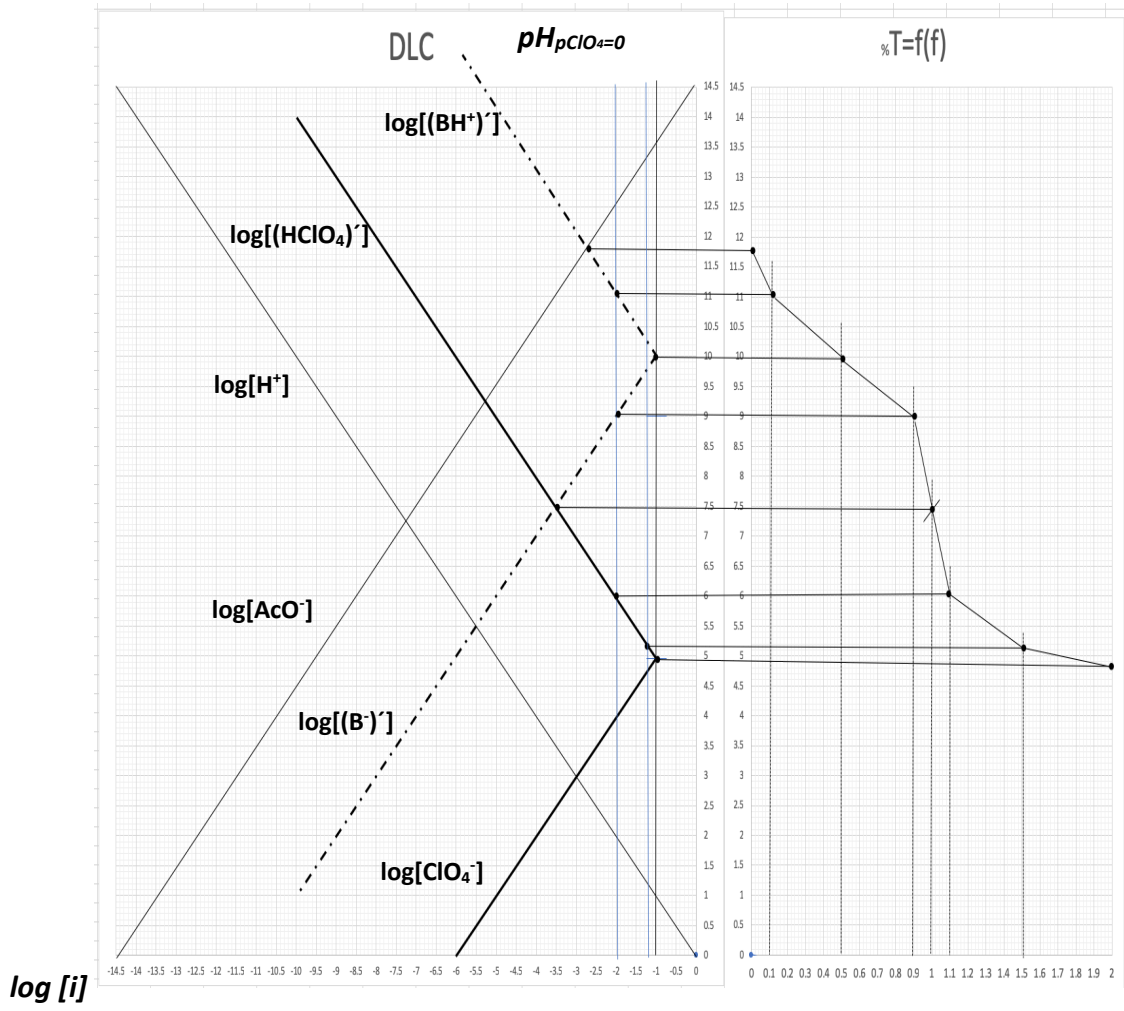
La reacción operativa de titulación es cuantitativa por estabilización del par iónico del ácido conjugado de la urea y el perclorato :

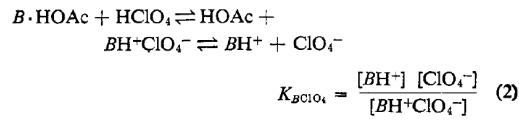
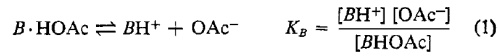


El DLTED acoplado al diagrama  $\text{pH} = f(f)$  queda de la siguiente manera:









328 Table 3.7.1  
C. A. KOE

**Ionization and Dissociation Constants for Acid-Base Equilibria in Aprotic Solvents: Acid at 25°C<sup>a-c</sup>**

Acid(HX)	Base(B)	$K_1(\text{HX})$	$K_2(\text{B}^-\text{X}^-)$
Hydrochloric	<i>p</i> -Naphtholbenzene	$1.3 \times 10^6$	$3.9 \times 10^{-4}$
<i>p</i> -Fluorobenzoic	<i>p</i> -Naphtholbenzene	$3.7 \times 10^5$	$4.0 \times 10^{-4}$
Acetic	Pyridine	$5.4 \times 10^4$	$3.4 \times 10^{-3}$
Acetic	<i>p</i> -Naphtholbenzene	0.10	$3.0 \times 10^{-3}$
	acetophenone		

that is formed. There is an unique scale of acid strengths in solvents of low dielectric constant. Consider, for example, the data in Table 3.7.1. Urea is a weaker base than *p*-naphtholbenzene when they both react with perchloric acid but a stronger base when they react with perchloric sulphonic acid or hydrochloric acid.

Table 3.7.2  
Ionization Constants in Aprotic Solvents: Bases<sup>a-c</sup>

Acid(HX)	Base(B)	$K_2(\text{B}^-\text{X}^-)$
Perchloric	<i>p</i> -Naphtholbenzene	$2.8 \times 10^5$
	Urea	$1.4 \times 10^5$
<i>p</i> -Fluorobenzoic	<i>p</i> -Naphtholbenzene	$3.1 \times 10^5$
	Urea	$1.2 \times 10^5$
Hydrochloric	<i>p</i> -Naphtholbenzene	$1.1 \times 10^5$
	Urea	$4.9 \times 10^4$

Because of ion-pairing, medium effects are not used for the order of acid-base equilibria from water or methanol to hydrogen-bonded solvents of low dielectric constant. Nor are activity functions, as Hammett clearly recognized, applicable to such solvents.

<sup>a</sup> In direct result of experimental measurements in an aprotic solvent ( $K_1$  or "overall dissociation constant") that is a combination of  $K_1$  and  $K_2$ . Conventional measurements do not distinguish between  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_1K_2$  because they detect only free ions. Electrostatic force measurements however give information about the free ions and do not

$$C_0 = [\text{HA}] + [\text{H-A}] + [\text{A}]$$

$$C_0 = [\text{HA}] + K_1[\text{HA}] + [\text{HA}]K_1K_d[\text{H}]$$

$$C_0 = [\text{HA}](1 + K_1 + K_1K_d[\text{H}]^{-1}) ;$$

$$C_0 = [\text{H-A}] / K_1 + [\text{H-A}] + K_d[\text{H-A}] / \text{H}^+$$

$$C_0 = [\text{H-A}] (1/K_1 + 1 + K_d/\text{H}^+)$$

$$C_0 = [\text{A}]((1/K_1 + 1/K_d) / [\text{H}] + 1)$$

$$\log[HClO_4] = \log Co + \log \Phi_{HClO_4} = \log Co - \log \left[ 1 + K_I + \frac{K_a}{[H^+]} \right]$$

$$\log[H^\pm ClO_4] = \log Co + \log \Phi_{H^\pm ClO_4} = \log Co - \log \left[ \frac{1}{K_I} + 1 + \frac{K_d}{[H^+]} \right]$$

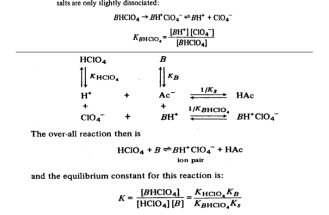
$$\log[ClO_4^-] = \log Co + \log \Phi_{ClO_4^-} = \log Co - \log \left[ \left( \frac{1}{K_a} + \frac{1}{K_d} \right) [H^+] + 1 \right]$$

Table I. Dissociation Constants ( $pK_a$ ) for Bases in Acetic Acid at 25° C. ( $C_a = 0.0040M$ )

Base	$E_{HNP}$ , mV	$pK_a$ (HOAc) Calcd	$pK_a$ (H <sub>2</sub> O) Literature <sup>a</sup>
Acetamide	491	10.50	14.5
Acetanilide	500	10.98	...
<i>p</i> -Acetophenetidide	499	10.90	...
<i>o</i> -Anisidine	486	10.25	...
<i>p</i> -Anisidine	493	10.60	8.71
Benzylamine	406	6.12	4.70
<i>n</i> -Butylamine	401	5.88	3.39
Isobutylamine	397	5.68	3.38
<i>tert</i> -Butylamine	398	5.70	3.55
2,5-Dichloroaniline	406	10.25	...
Diethylamine	395	5.55	3.00
<i>N,N</i> -Diethylaniline	388	5.20	7.44
<i>N,N</i> -Dimethylaniline	395	5.55	8.94
Diphenylamine	485	10.20	...
1,3-Diphenylguanidine	387	5.15	4.00
<i>N</i> -Ethylamine	463	9.10	...
Lithium acetate	420	6.79 ± 0.03 <sup>b</sup>	...
<i>o</i> -Nitroaniline	502	11.05	14.0
<i>N</i> -Phenylbenzylamine	476	9.73	...
Pyridine	403	5.97	8.78
Sodium acetate	415	6.58 ± 0.02 <sup>c</sup>	...
Thiourea	478	9.84	...
<i>m</i> -Toluidine	491	10.50	...
<i>tert</i> -Butylamine	387	5.15	3.11
Triethylamine	384	5.00	3.26
Urea	485	10.18	13.8

<sup>a</sup> Obtained from  $pK_a$  values in Tables I-VII of the summary by Hall (6).  
<sup>b</sup> Constants used as standards and reported by Bruckenstein and

In acetic acid the product of titration of a base,  $B$ , with a strong acid is a salt such as  $BHClO_4$ . Owing to the low dielectric constant, these salts are only slightly dissociated:



KOLLOID LJ.

Table II. Dissociation Constants ( $pK_{BClO_4}$ ) for Base Perchlorates in Acetic Acid at 25° C. ( $C_{BClO_4} = 0.0067M$ )

Base perchlorate	$E_{HNP}$ , mV	$pK_{BClO_4}$ Calcd	$pK_{BClO_4}$ Literature
1 Acetamide	674	5.25	5.95 <sup>a</sup>
2 Acetanilide	722	4.53	3.34 <sup>a</sup>
3 <i>p</i> -Acetophenetidide	713	4.73	...
4 <i>o</i> -Anisidine	643	5.79	...
5 <i>p</i> -Anisidine	683	5.14	...
6 Benzylamine	419	5.18	...
7 <i>n</i> -Butylamine	411	4.93	...
8 Isobutylamine	402	4.89	...
9 <i>tert</i> -Butylamine	403	4.89	...
10 2,5-Dichloroaniline	645	5.73	...
11 Diethylamine	400	4.59	...
12 <i>N,N</i> -Diethylaniline	391	4.28	5.75 and 5.80 <sup>b</sup>
13 <i>N,N</i> -Dimethylaniline	407	4.44	...
14 Diphenylamine	638	5.85	...
15 1,3-Diphenylguanidine	398	3.92	...
16 Lithium perchlorate	454	5.31	5.80 <sup>c</sup>
17 <i>o</i> -Nitroaniline	737	4.51	...
18 <i>N</i> -Phenylbenzylamine	595	6.38	...
19 Sodium perchlorate	437	...	5.48 ± 0.06 <sup>b</sup>
20 Thiourea	605	6.26	5.43 <sup>a</sup>
21 <i>m</i> -Toluidine	672	5.31	...
22 <i>tert</i> -butylamine	392	4.14	...
23 Triethylamine	391	3.81	...
24 Urea	636	5.90	5.58 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Calculated from  $K_a$  data reported by Higuchi and Connors (7).  
<sup>b</sup> Value obtained by Bruckenstein and Kolthoff (1).  
<sup>c</sup> Obtained from conductance measurements by Winstein, Klinefelter, and Robinson (8).

КОЛИОН (1).

Table II. Dissociation Constants ( $pK_{BClO_4}$ ) for Base Perchlorates in Acetic Acid at 25° C. ( $C_{BClO_4} = 0.0067M$ )

Base perchlorate	$E_{HNP}$ , mV	$pK_{BClO_4}$ Calcd	$pK_{BClO_4}$ Literature
1 Acetamide	674	5.25	5.95 <sup>a</sup>
2 Acetanilide	722	4.53	3.34 <sup>a</sup>
3 <i>p</i> -Acetophenetidide	713	4.73	...
4 <i>o</i> -Anisidine	643	5.79	...
5 <i>p</i> -Anisidine	683	5.14	...
6 Benzylamine	419	5.18	...
7 <i>n</i> -Butylamine	411	4.93	...
8 Isobutylamine	402	4.89	...
9 <i>tert</i> -Butylamine	403	4.89	...
10 2,5-Dichloroaniline	645	5.73	...
11 Diethylamine	400	4.59	...
12 <i>N,N</i> -Diethylaniline	391	4.28	5.75 and 5.80 <sup>b</sup>
13 <i>N,N</i> -Dimethylaniline	407	4.44	...
14 Diphenylamine	638	5.85	...
15 1,3-Diphenylguanidine	398	3.92	...
16 Lithium perchlorate	454	5.31	5.80 <sup>c</sup>
17 <i>o</i> -Nitroaniline	737	4.51	...
18 <i>N</i> -Phenylbenzylamine	595	6.38	...
19 Sodium perchlorate	437	...	5.48 ± 0.06 <sup>b</sup>
20 Thiourea	605	6.26	5.43 <sup>a</sup>
21 <i>m</i> -Toluidine	672	5.31	...
22 <i>tert</i> -butylamine	392	4.14	...
23 Triethylamine	391	3.81	...
24 Urea	636	5.90	5.58 <sup>a</sup>