

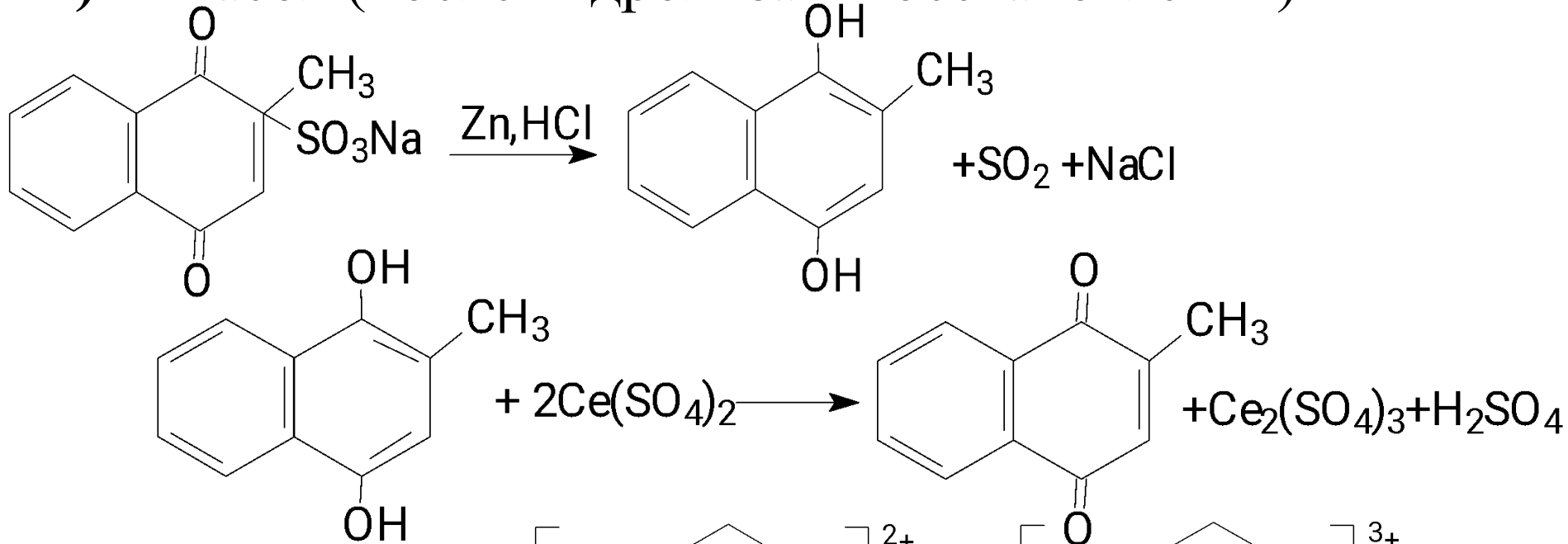
**МЕТОДЫ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО
АНАЛИЗА ЛВ
И ВАРИАНТЫ методов**

МЕТОД ЦЕРИМЕТРИИ

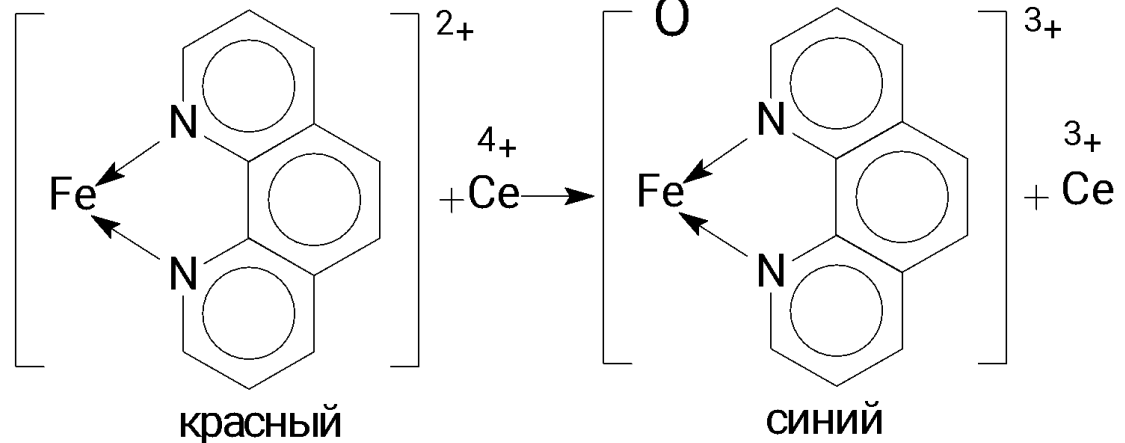
(метод окислительно-восстановительного титрования)

1. Вариант прямого титрования

А) Викасол (после гидролиза и восстановления)

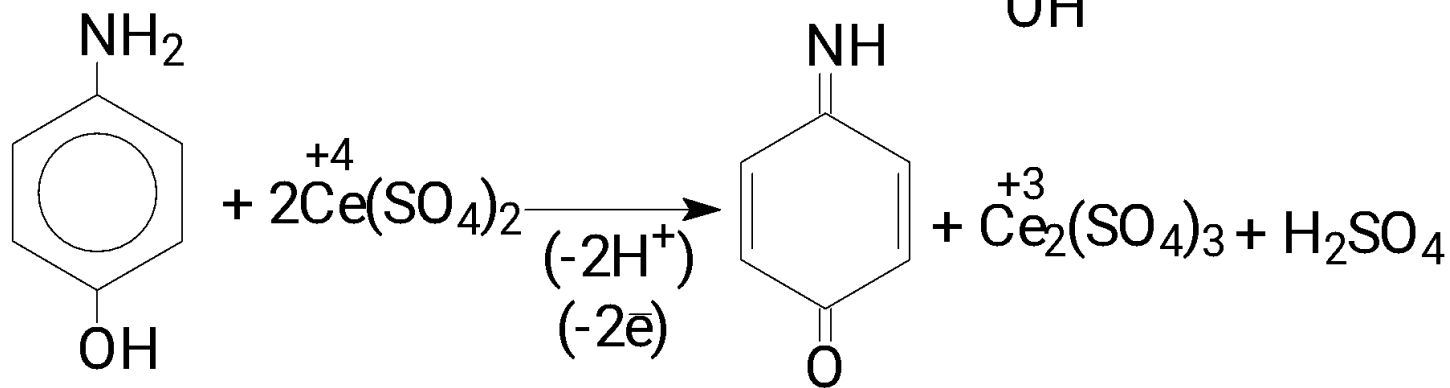
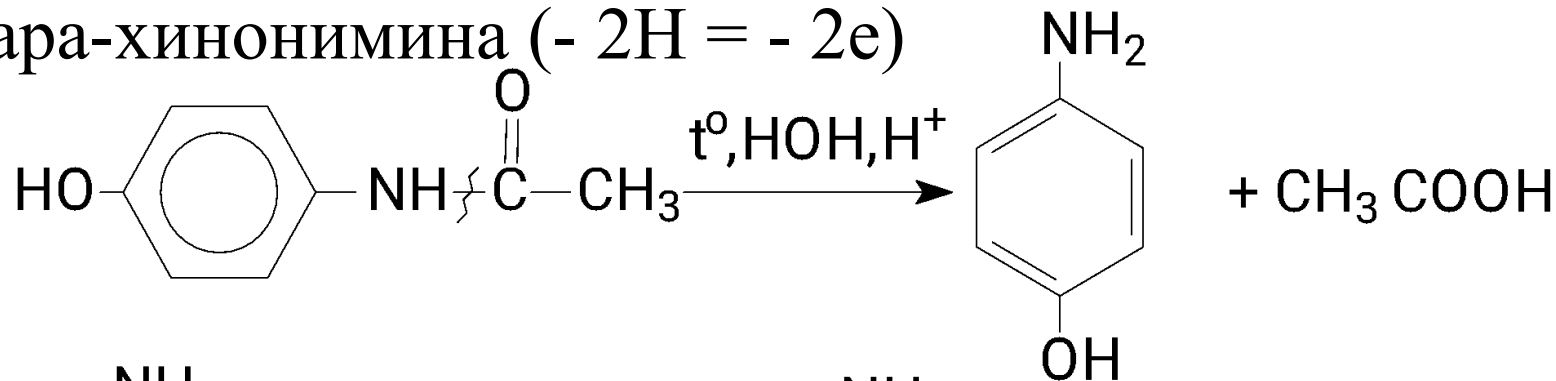


Индикатор
ортофенантролин
 $\mathcal{E} = 1/2$ Моль

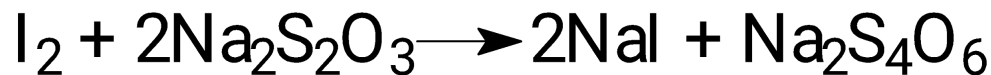
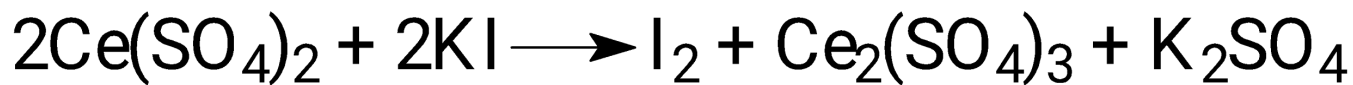


1. Вариант обратного титрования

А) Парацетамол (после кислотного гидролиза) – основан на окислении пара-аминофенола церия (IV) сульфатом до пара-хинонимина ($-2\text{H} = -2\text{e}$)



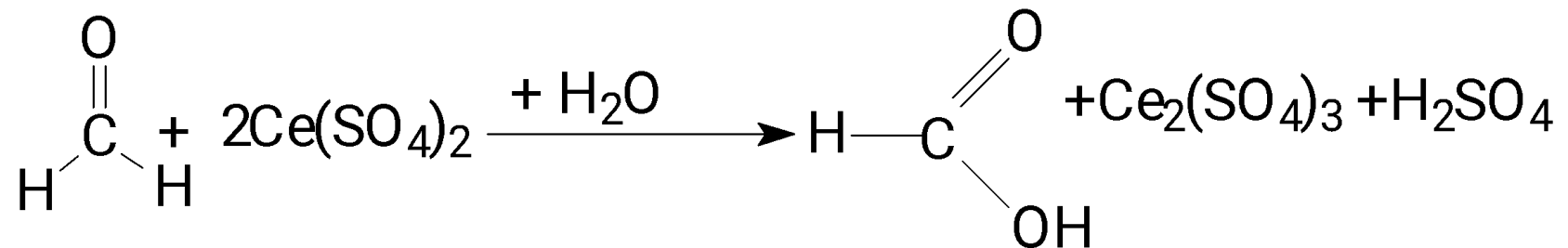
Избыток церия сульфата определяют йодометрически



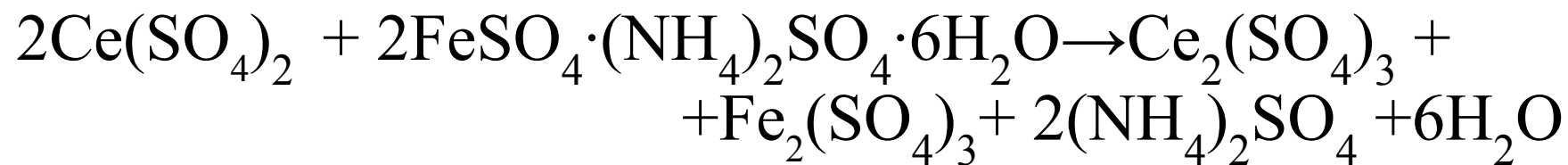
$\text{Э} = \frac{1}{2}$ Моль

Продолжение

Б) Раствор формальдегида (вариант обратного титрования), основан на окислении формальдегида до Муравьиной (метановой) кислоты $\text{Э} = \frac{1}{2}$ Моль



избыток церия сульфата титруют раствором соли Мора до желтого окрашивания (изб. капля титранта)



МЕТОД БРОМАТРИИ

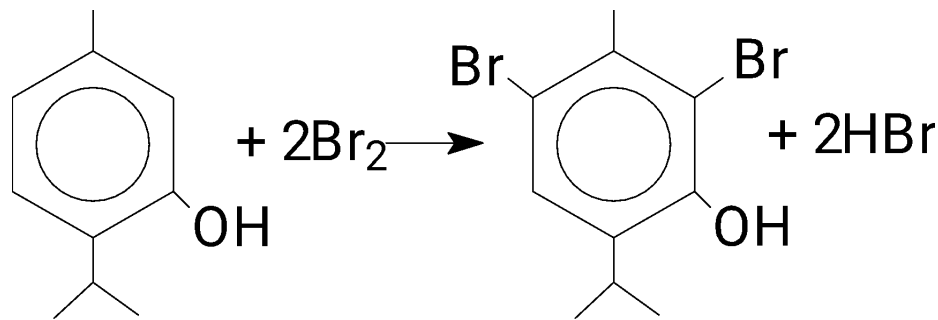
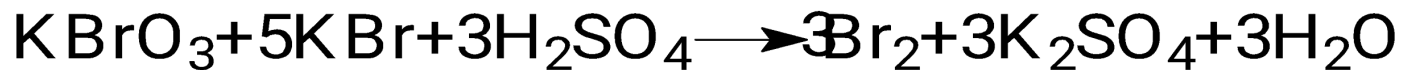
(окислительно-восстановительного титрования)

1. Вариант прямого титрования (реакция Se)

А) Тимол (производное фенолов), индикатор метилоранж
(окисляясь бромом в точке экв., обесцвечивается)

$\mathcal{E}=1/4$ Моль

1 Моль $\text{Br}_2 = 2$ эквивалентам, т.к. $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$

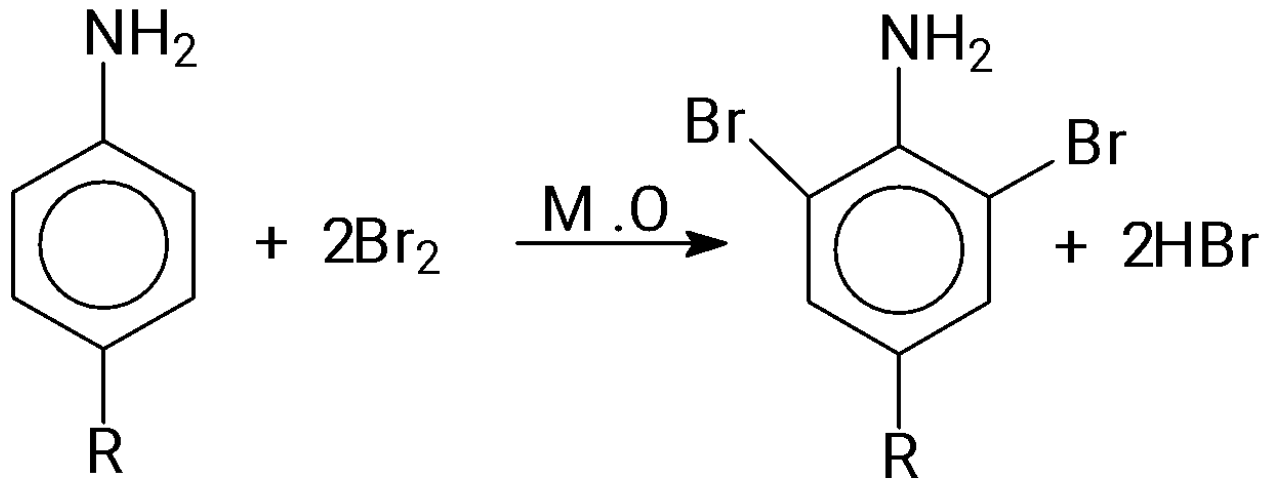
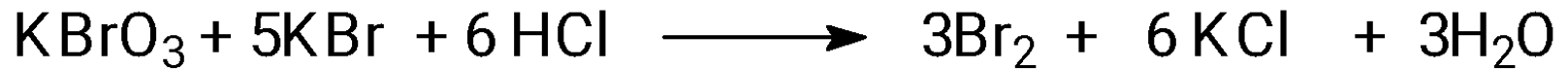


Б) Ароматические первичные аминопроизводные ЛВ окисляются бромом на первой стадии метода при **стоянии** с бромат-бромидной смесью и получается завышенный результат

-новокаин и др. ЛВ ПАБК, Э=1/4 Моль

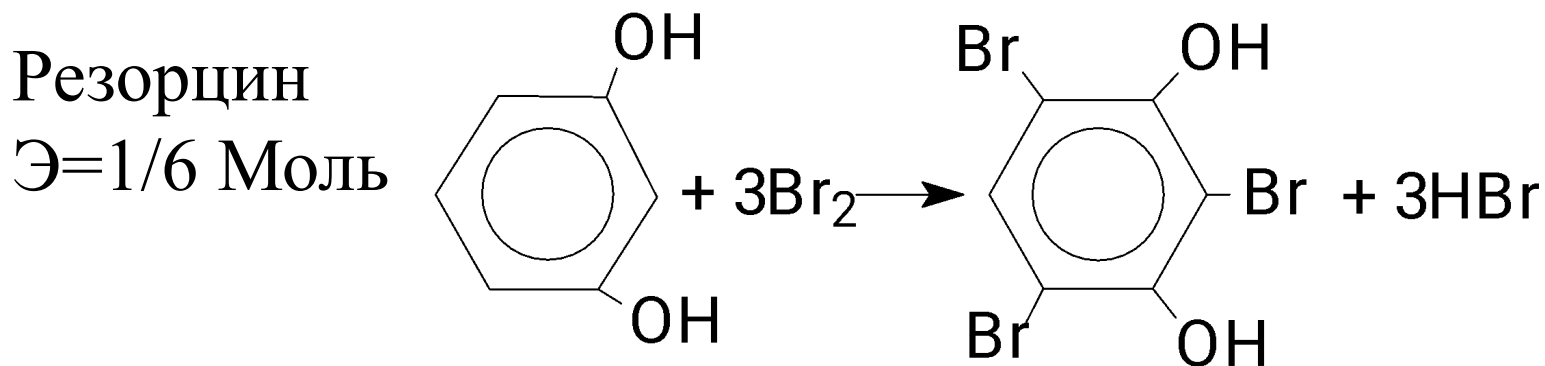
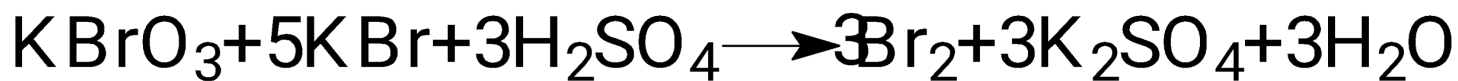
-сульфаниламиды (норсульфазол, стрептоцид и др.)

Э=1/4Моль

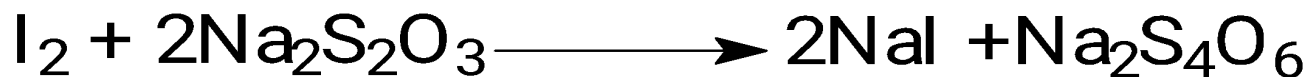
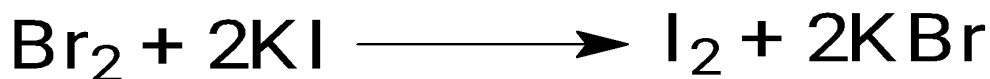


2. Вариант обратного титрования (реакции Se)

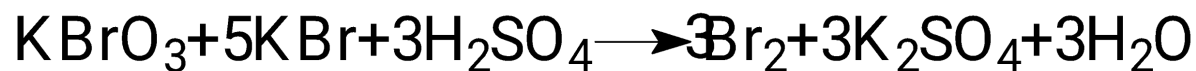
А) ЛВ фенолов (фенол, резорцин, синестрол и др.)



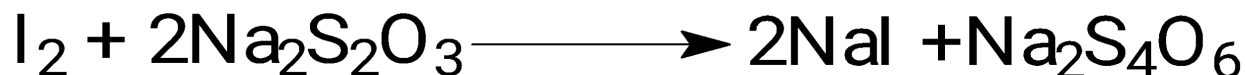
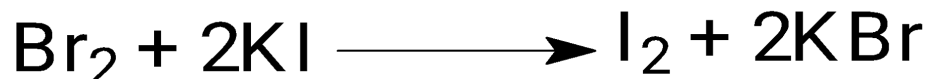
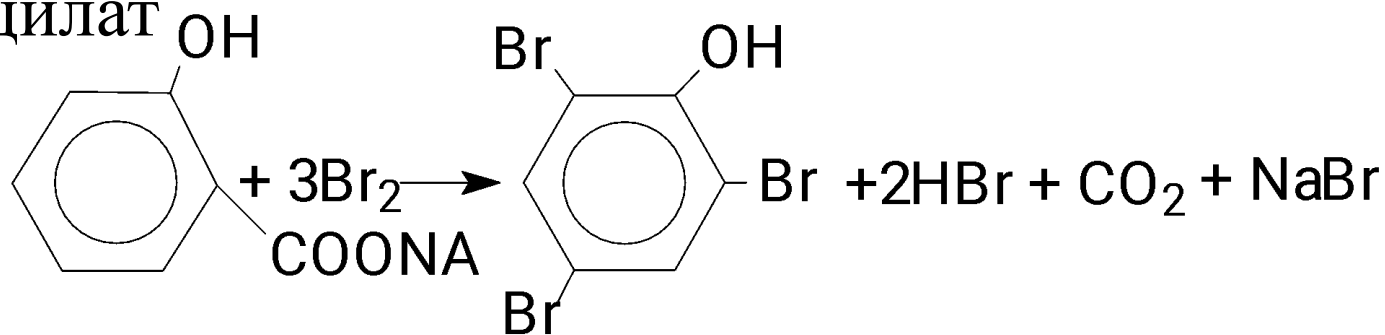
Избыток брома определяется йодометрическим методом



Б) Салициловая кислота и ее Na соль, бромирование идет с декарбоксилированием, Э=1/6 Моль



Натрия салицилат



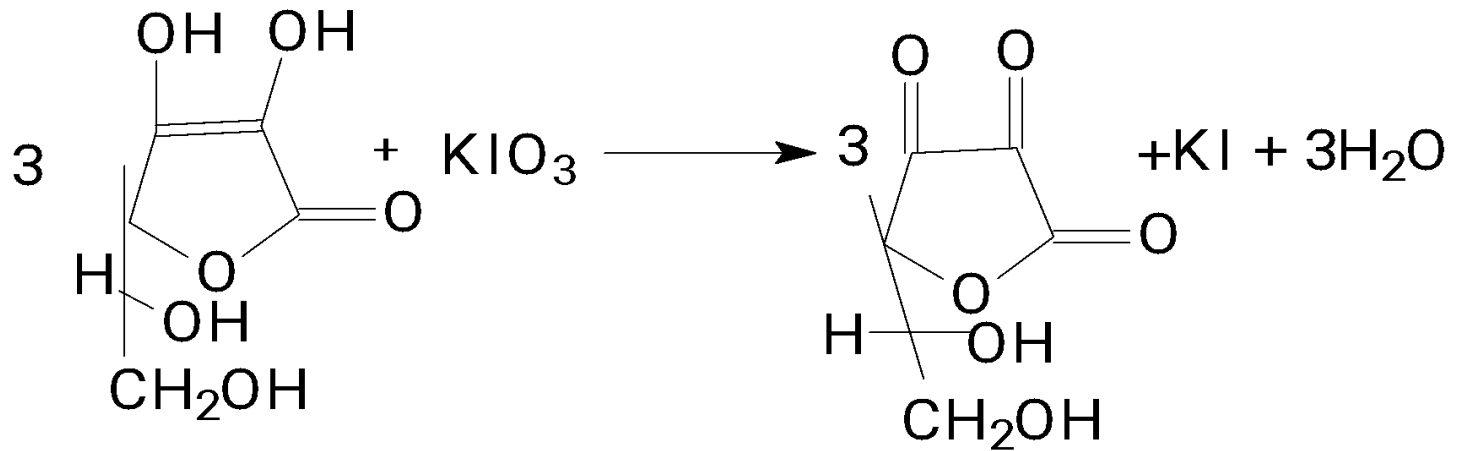
В) Амиды и эфиры салиц. к-ты - салициламид и метилсалицилат (Э=1/4 Моль, т.к. образуются дибромпроизводные, бромирование идет без декарбоксилирования), или после гидролиза по салициловой кислоте (см. Б)

МЕТОД ЙОДАТОМЕТРИИ

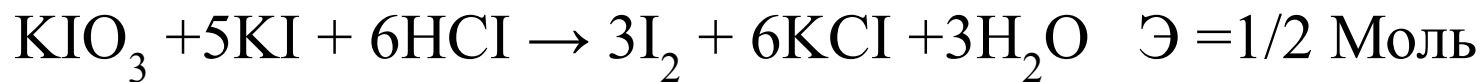
(ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ)

1. Вариант прямого титрования

А) Лактоны полиоксикислот- аскорбиновая кислота



В точке эквивалентности (крахмал с I₂ дает синее окраш.)



Примеров варианта обратного титрования на 3 курсе - нет

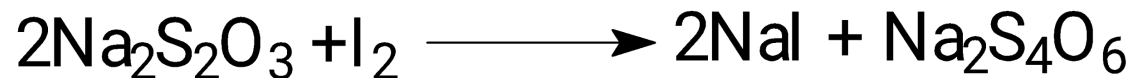
МЕТОД ЙОДОМЕТРИИ

(окислительно-восстановительного титрования)

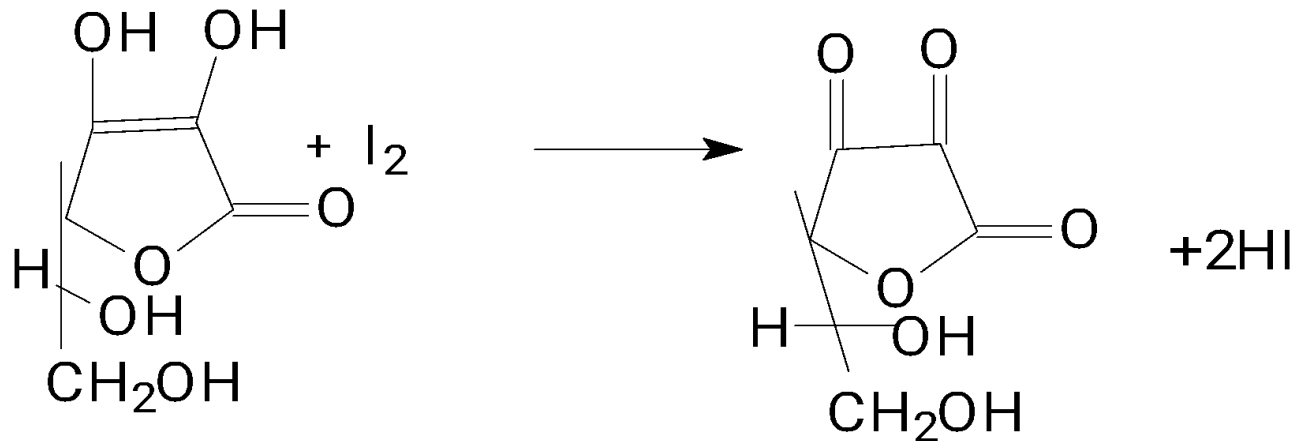
1. Вариант прямого титрования

А) Тиосульфат натрия (Э = 1 Моль)

2 экв.

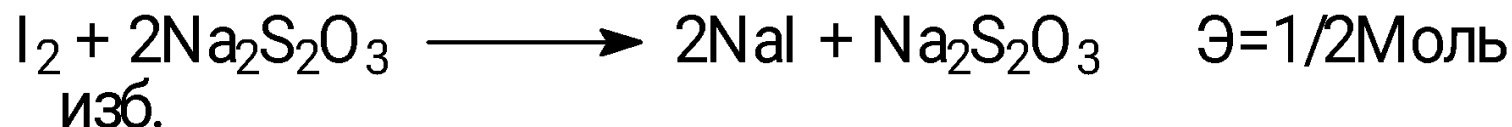
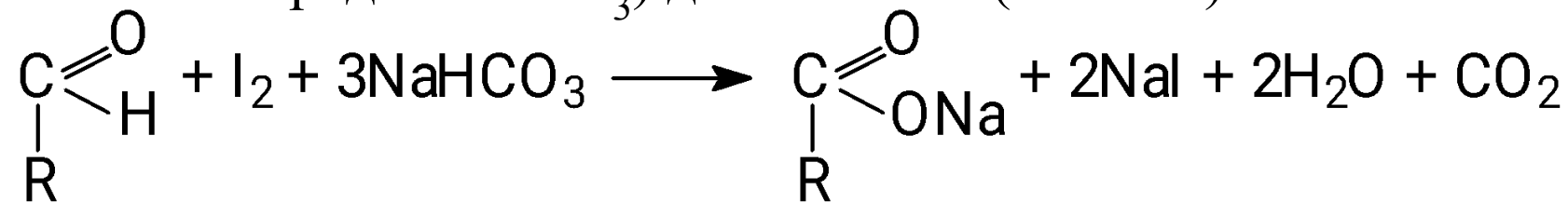


Б) Кислота аскорбиновая, инд. крахмал (Э = 1/2 Моль)



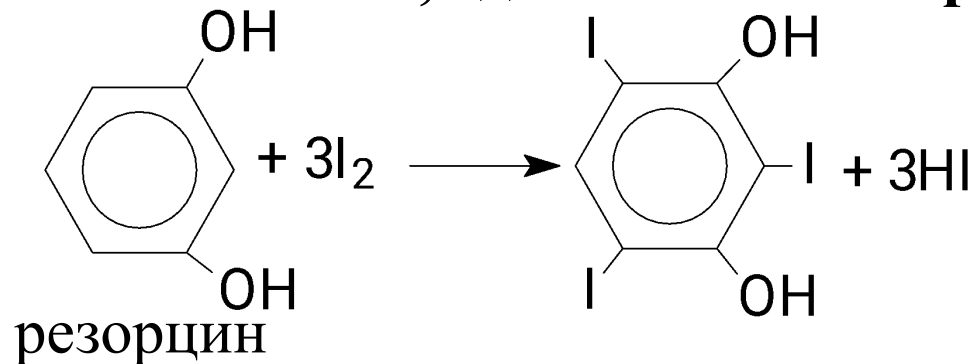
2. Вариант обратного титрования

А) Альдегидопроизводные ЛВ, окисление в щелочной среде (формальдегид, хлоралгидрат в среде NaOH, глюкоза в среде NaHCO₃) до кислоты (т.е. – 2e)



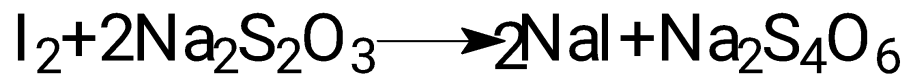
Б) Фенолопроизводные (фенол и др., салициловая к-та и ее производ. – без декарбоксилирования, перв. аром. амины –новокаин и др. ПАБК, стрептоцид и др. СА), реакция *Se*

Э=1/2n Моль, где n=число I в продукте галогенирования



Эрезорцина = 1/6 Моль

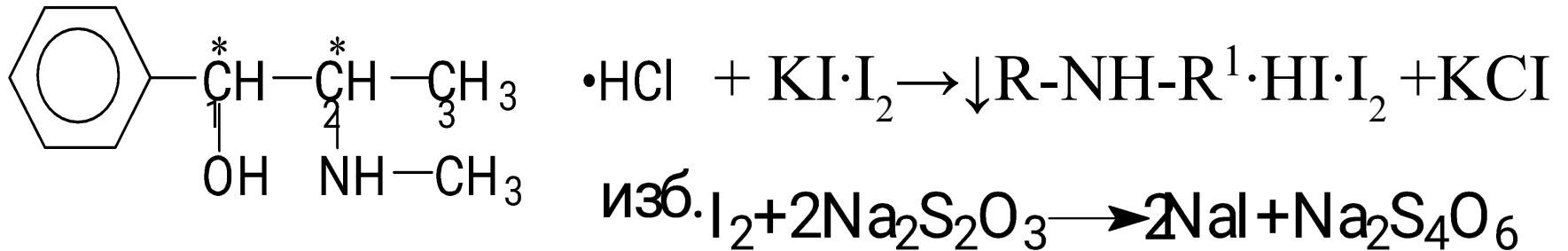
изб.



В) Вариант обратного титрования для органических оснований: первичных –норадреналин, вторичных – эфедрин и др. арилалкиламины, третичных –димедрол, новокаин и др. ПАБК, лидокаин и др. ацетанилиды и т.д.

Основан на реакции комплексообразования с раствором йода – образования полийодидов $R-NH-R^1 \cdot HI \cdot nI_2 \downarrow$ или состав в ионном виде $[R-N^+H_2-R^1] I^- \cdot n I_2 \downarrow$

Э = 1/2n Моляр, где n = 1, 2 и т.д. у разных оснований ЛВ
 Эфедрина г/хл n = 1, поэтому Э = 1/2 Моляр



Г) Природные пенициллины – окисление продуктов гидролиза

Д) Алифатические серосодержащие аминокислоты (цистеин, метионин), окисление по R-SH или R-S-R¹

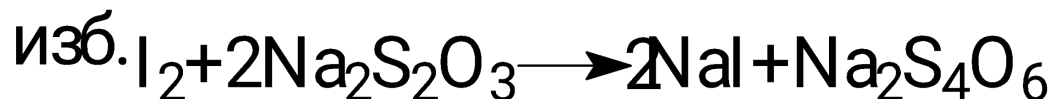
Цистеин, Э = 1 Моль (1 Моль теряет 1e, окисление происходит до гомоцистина по тиогруппе -SH)



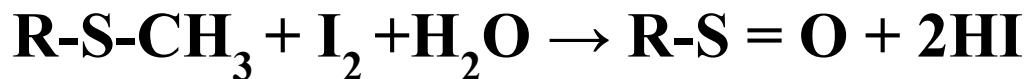
SH

S - S - CH - COOH

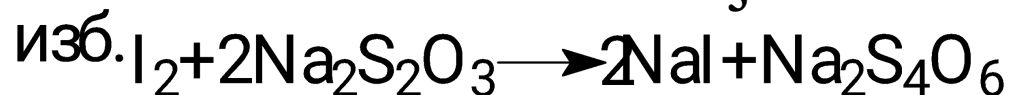
|
NH₂



Метионин, Э = 1/2 Моль (окисление происходит до сульфоксида путем присоединения кислорода по замещенной тиогруппе -SH, т. е. 1 Моль метионина теряет 2e)



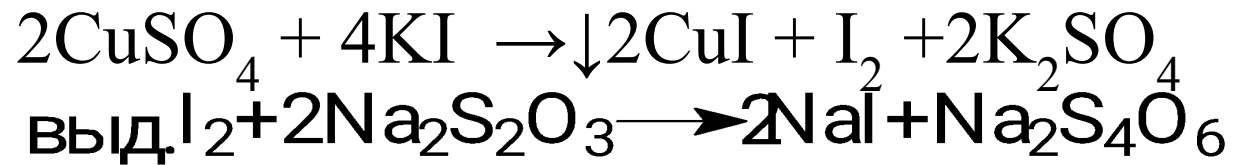
|
CH₃



3. Вариант косвенного титрования

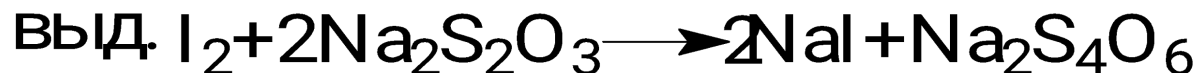
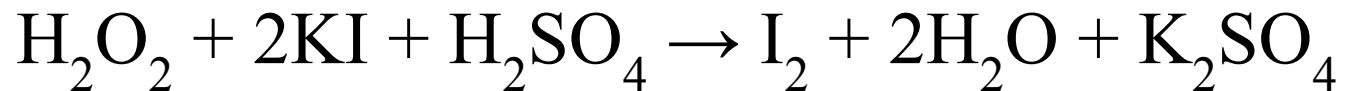
Меди сульфат, выделившийся йод титруют натрия тиосульфатом, восстановление меди(II) до меди(I),

Э = 1 Моль (+1e)



Растворы пероксида водорода, гидроперит, магния перекись (после растворения в минеральной кислоте)

Э = 1/2 Моль (+2e)

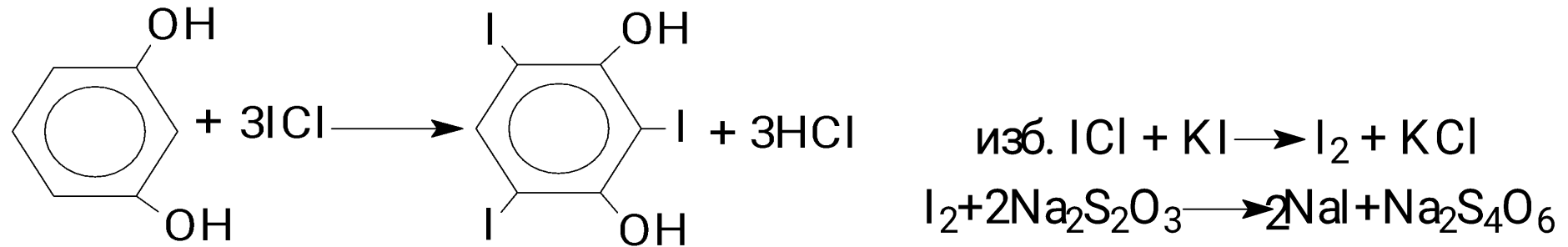


МЕТОД ЙОДХЛОРИМЕТРИИ

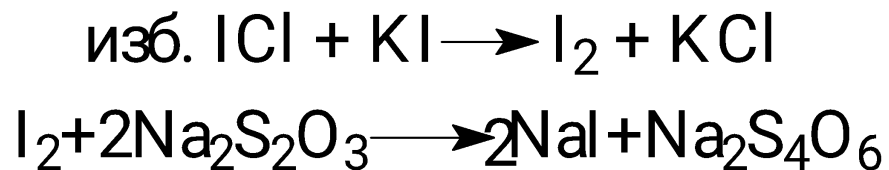
1. Вариант обратного титрования

А) Реакция Se – ЛВ фенолов (резорцин и др.), ароматических перв. аминов (новокаин и др. ПАБК, паск –Na, стрептоцид и др. СА)

$\mathcal{E} = 1/2n$ Моль, где n – число I в продукте галогенирования



Б) Реакция комплексообразования органических оснований (образуются йодмоноклориды в виде осадков $R \equiv N \cdot HCl \cdot nICl$), $\mathcal{E} = 1/2n$ Моль, где n – число молекул ICl

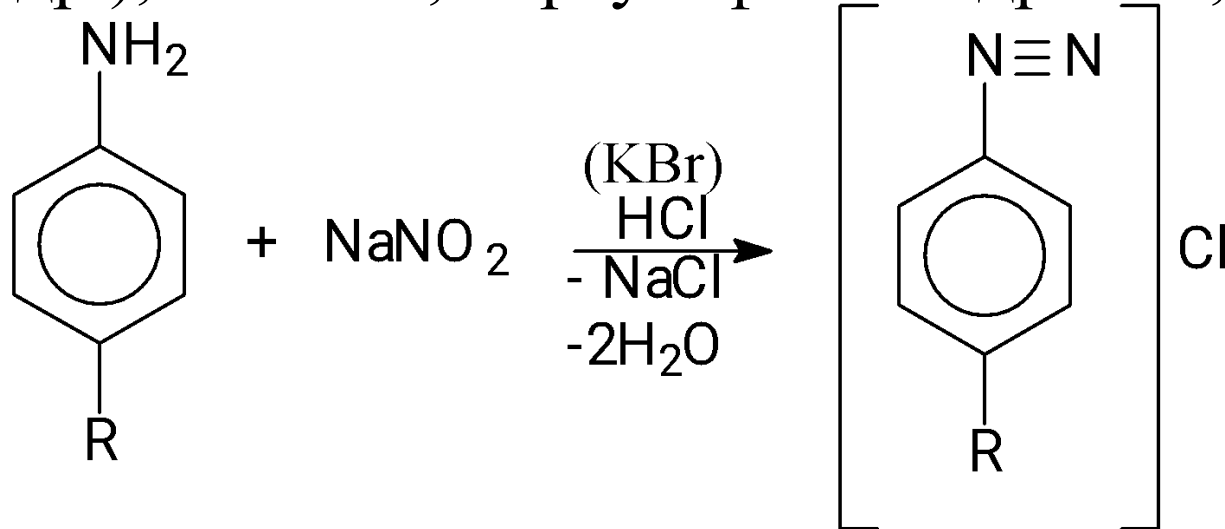


МЕТОД НИТРИТОМЕТРИИ

(окислительно-восстановительного титрования)

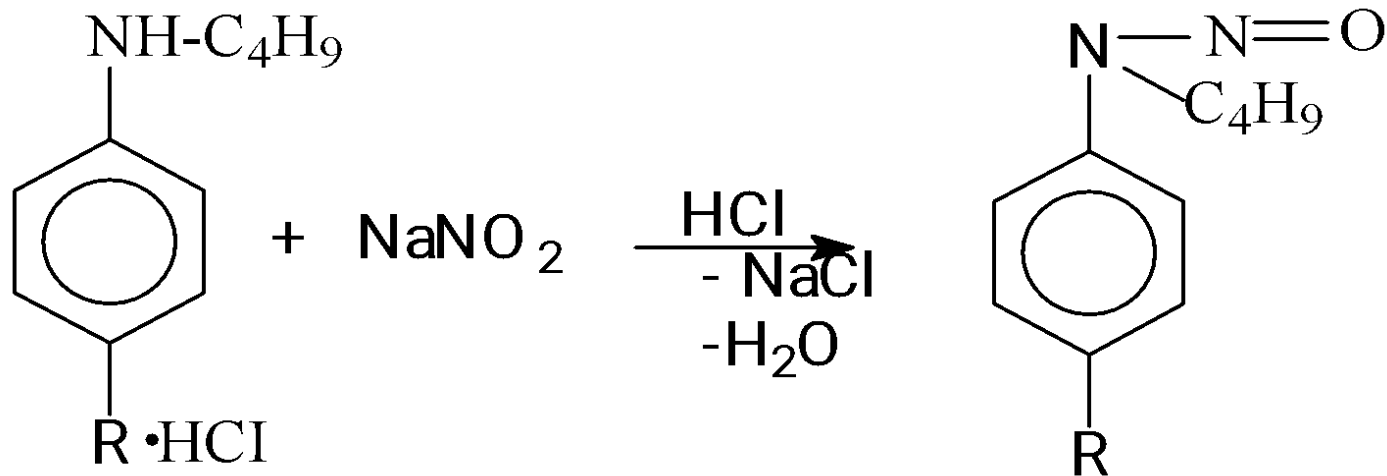
Вариант диазотирования – прямое титрование

А) Перв. аром. амины – производные ПАБК (анестезин и др.), писк-Na, норсульфазол и др. СА, Э = 1 Моль



Условия: катализатор реакции диазотирования – KBr, среда кислая – разв. HCl, титрование – медленно, при охлаждении, точка эквивалентности определяется с использованием а) внутренних индикаторов (тропеолин 00 и др.), б) внешних – йодкрахмальная бумага или в) потенциометрически

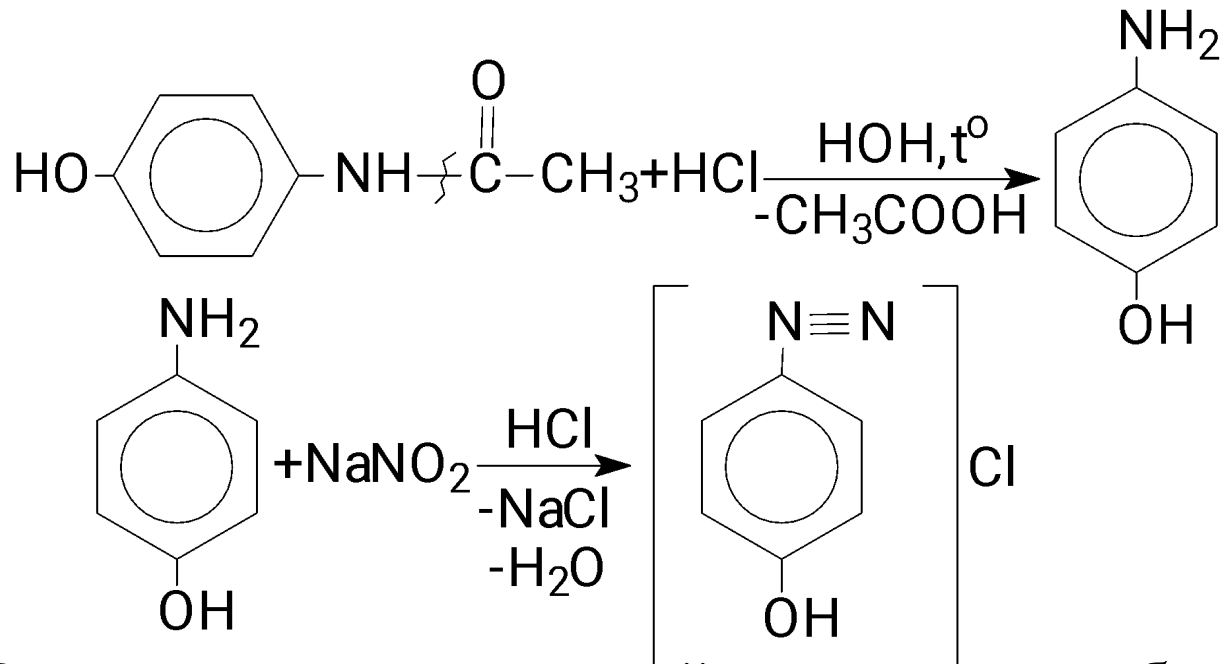
2. Вариант нитрозирования (пример – один препарат *дикаин*) – прямое титрование



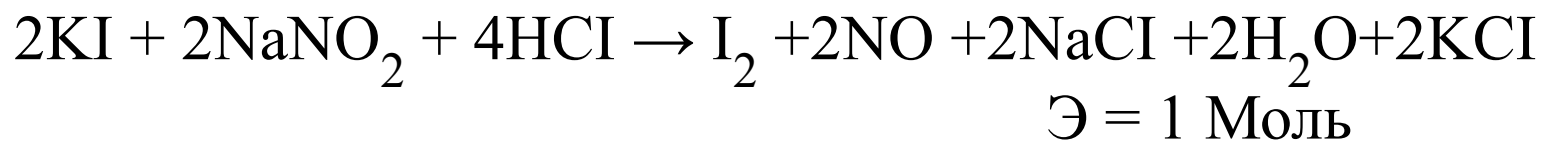
Эпреп. = 1Моль

3. Вариант косвенного титрования - амидов после кислотного гидролиза (образуется ароматический первичный амин - основан на его диазотировани)

А) ЛВ – лидокаин и др. анестетики, парацетамол



В точке эквивалентности йодкрахмальная бумага окрашивается
в синий цвет

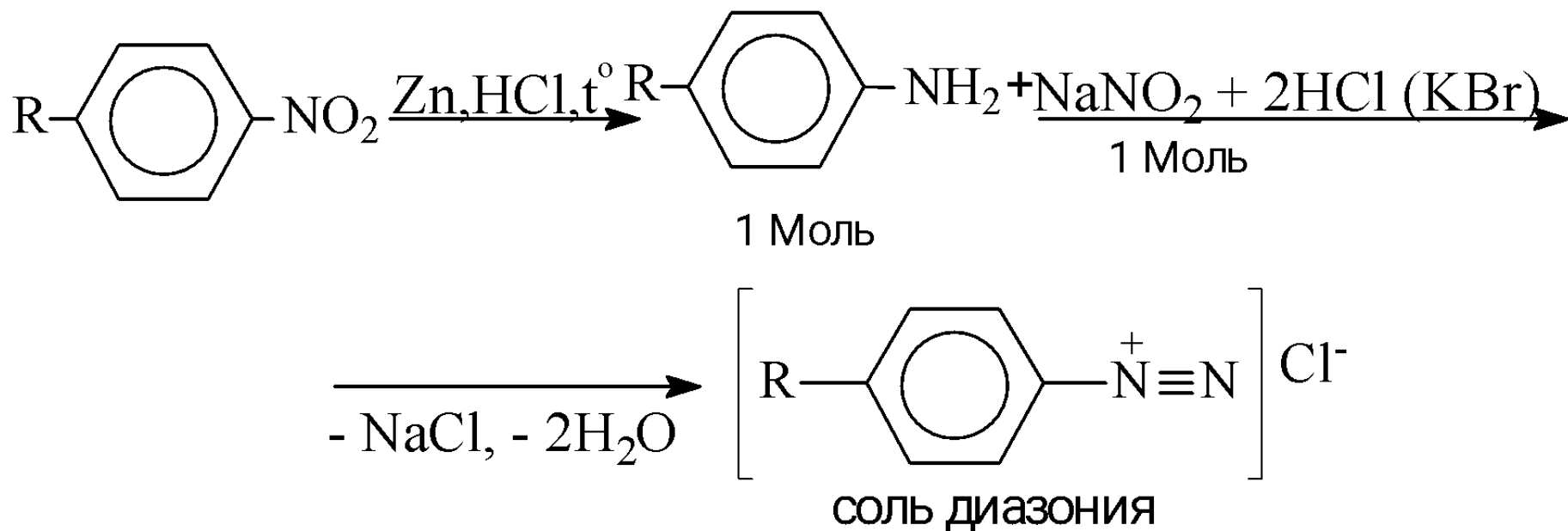


4. Вариант косвенного титрования ароматических нитропроизводных после восстановления Ar-NO_2 до R-NH_2

А) Левомецитин и его эфиры,

точка эквивалентности – с внешним индикатором
(йод - крахмальная бумага),

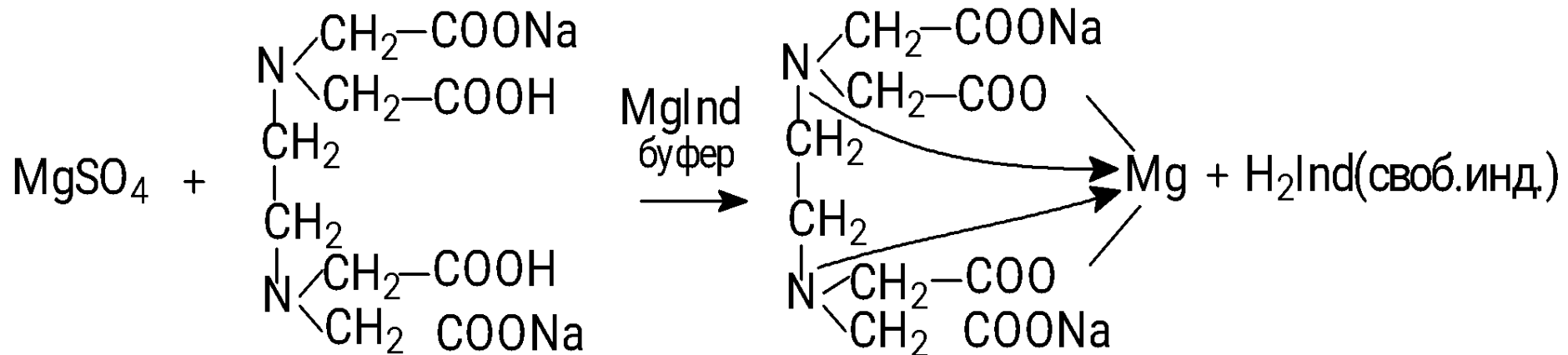
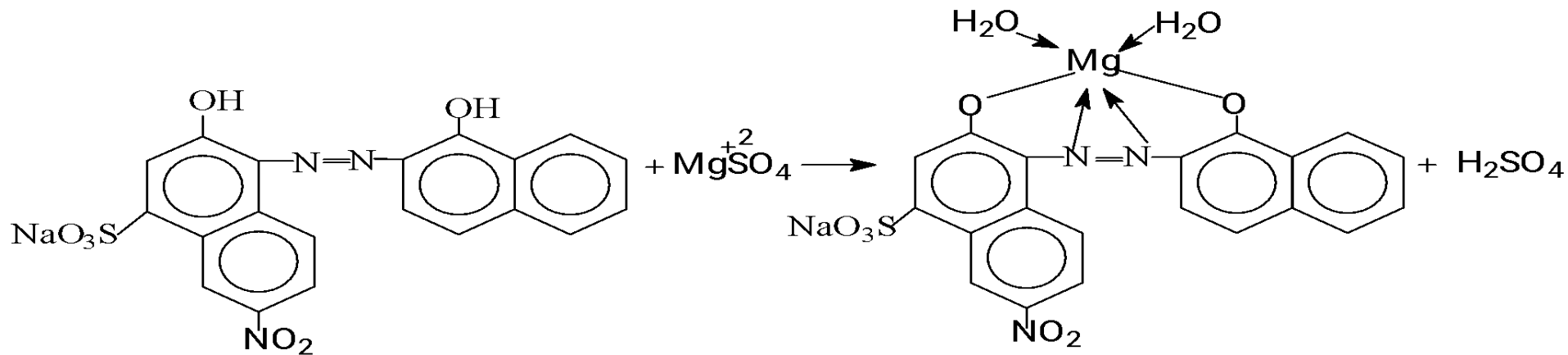
$\text{Э} = 1 \text{ Моль}$



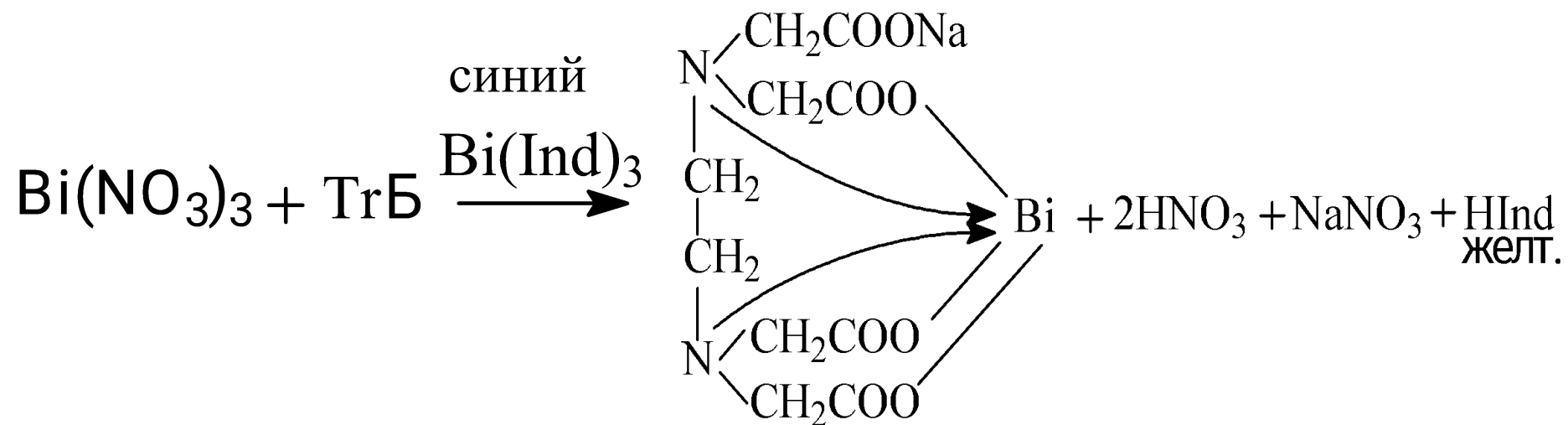
МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

1. Вариант прямого титрования

А) Магния и цинка сульфат (металлиндикатор – хром черный специальный), кальция хлорид (металлиндикатор – кислотный хром темно-синий) и др. соли 2-х валентных металлов (аммиачный буфер pH = 8-9)



Б) Висмута нитрат основной, после растворения в азотной кислоте (металлиндикатор – пирокатехиновый фиолетовый, кислая среда - pH = 1-3)

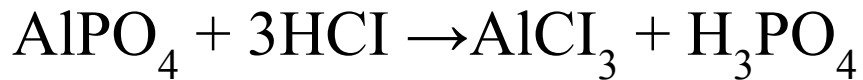


2. Вариант обратного титрования солей 3-х валентных металлов

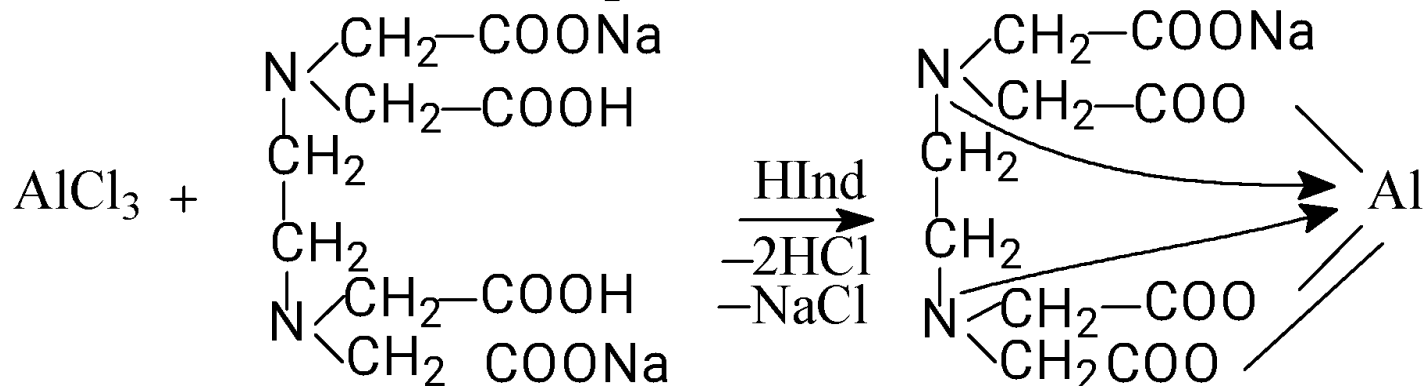
(титров. р-ры: эдетат натрия и свинца нитрат

или цинка сульфат и др. соли тяжелых металлов)

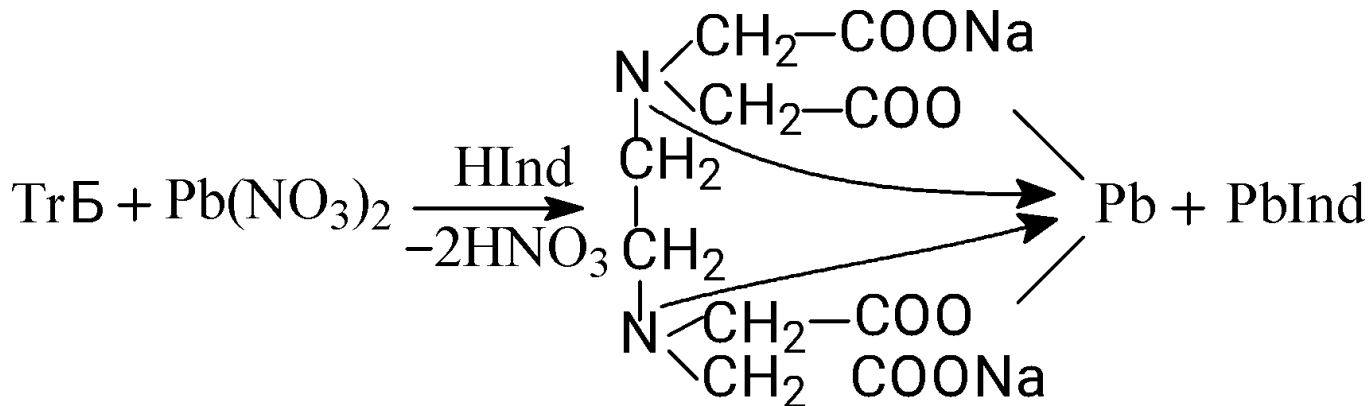
А) **Алюминия фосфат** и гидроксид после растворения в кислоте



1 стадия *избыток титранта*



2 стадия

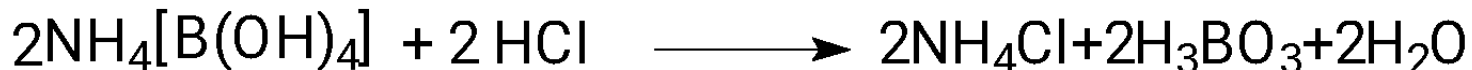
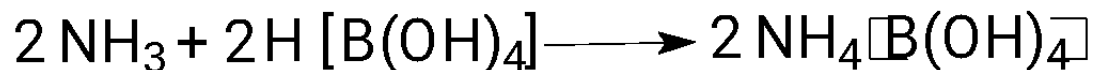
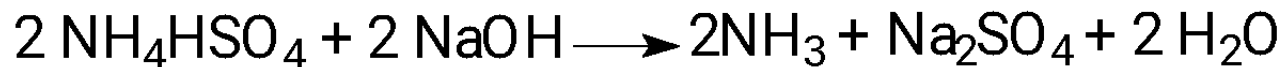
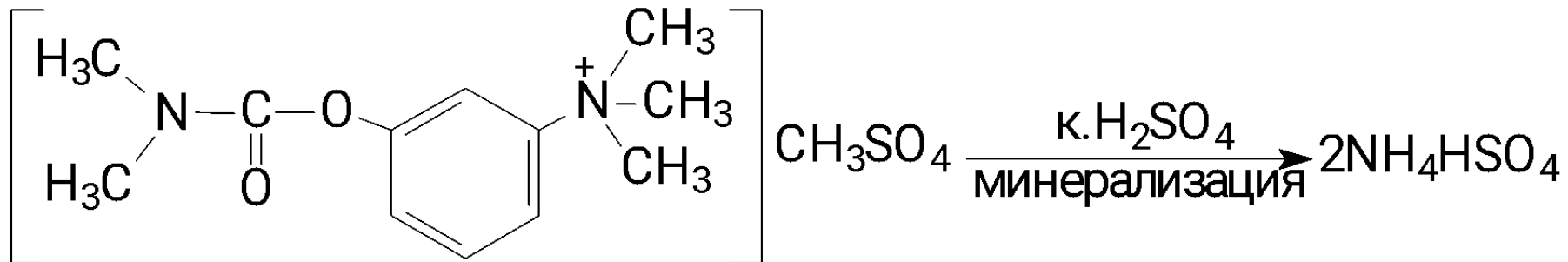


МЕТОД КЪБЕЛЬДАЛЯ

А) ЛВ азотсодержащие (амиды, амины - первичные, вторичные, третичные, нитропроизводные и т.д.), алифатические аминокислоты (глутаминовая и др.)

Метод основан на минерализации азотсодержащих ЛВ конц. H_2SO_4 до гидросульфата аммония, $\text{Э} = 1/n$ Моль, где n = числу атомов азота в ЛВ

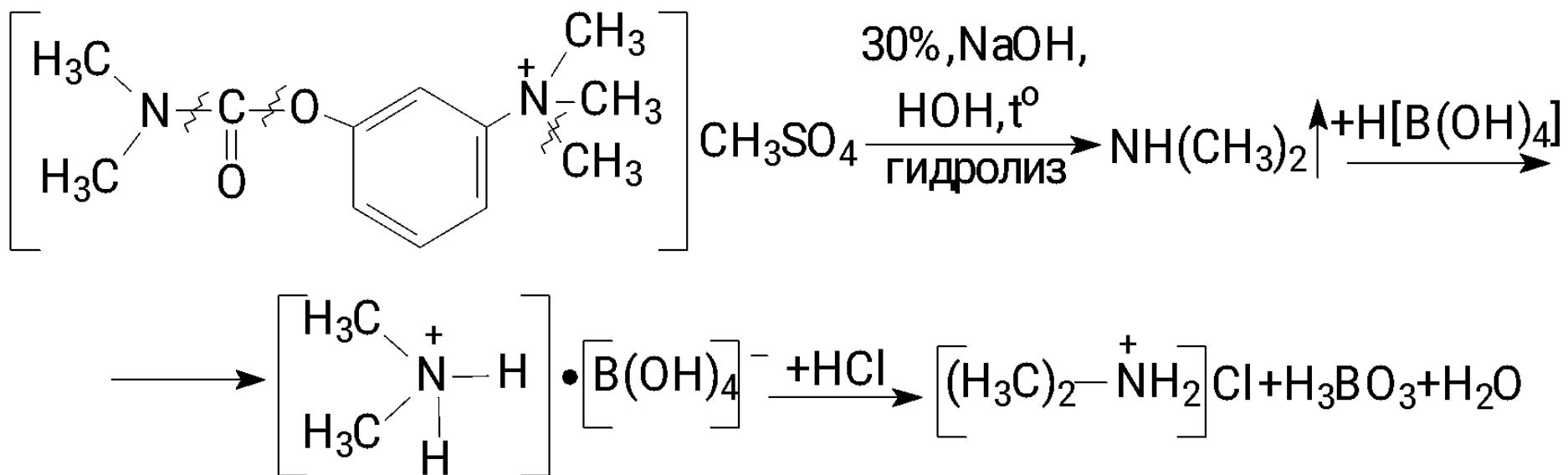
Прозерин $\text{Э} = 1/2$ Моль



1. Вариант метода Кьельдаля - основан на щелочном гидролизе амидов с образованием летучих веществ – аммиака или низкомолекулярных аминов (алкиламинов)

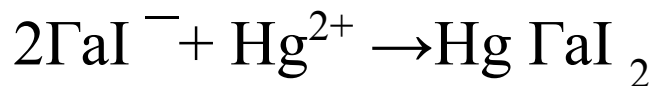
А) Салициламид, прозерин

Прозерин Э=1Моль



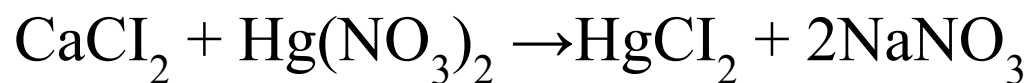
МЕТОД МЕРКУРИМЕТРИИ (осадительного титрования)

А) Неорг. ЛВ – галогениды щелочных металлов (натрия и калия хлориды, йодиды, бромиды, Э = 1 Моль, т.к 1 Моль ртути (II) нитрата соответствует 2 эквивалентам (дихлорид ртути (II) - растворимое но трудноионизируемое в-во, а диiodид и дибромид ртути (II) – осадки)

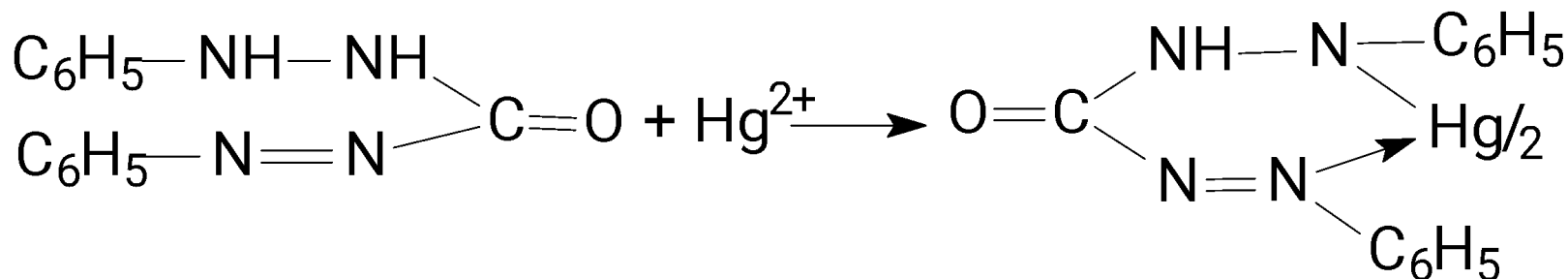


Кальция хлорид, Э = 1/2 Моль

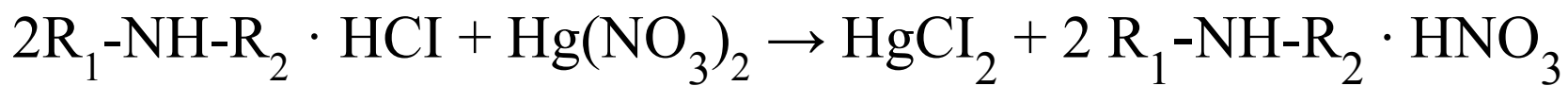
1 Моль 2 эквивалента



Индикатор – дифенилкарбазон, среда – кислая (HNO₃)



Б) Орг. ЛВ – соли **HGaL** кислот и органических третичных, вторичных **оснований** (новокаина г/хл и др. производные ПАБК, эфедрина г/хл и др. ЛВ арилалкиламинов),



2 Моль 2 эквивалента

Э = 1 Моль (для соли однокислотного основания)

Точка эквивалентности определяется по дифенилкарбазону (переход окраски от малинового к фиолетовой)

Метод аргентометрии

Варианты Мора, Фаянса, Фольгарда, Кольтгофа

(среда, индикаторы, эквивалент - см. GaI производные неорганической природы-галогениды калия и натрия, кальция хлорид, HGaI соли органических оснований, подобно меркуриметрии)