UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI TEHNOLOGIE CHIMICĂ
DEPARTAMENTUL CHIMIE

Elena STRATULAT, Mariana DÎRU, Angela SÎRBU

INDICAȚII METODICE

la lucrările practice și de laborator
la analiza chimică pentru studenții specialității
„Chimie biofarmaceutică”

Aprobat
de Consiliul Calității al USM

CHIȘINĂU, 2016
CEP USM

CZU 542(076.5)
S 90

Recomandat de Consiliul Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică

Autori: **Elena STRATULAT, Mariana DÎRU, Angela SÎRBU**

Recenzent: **Galina DRAGALINA**, dr., conf.univ.

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții

Stratulat, Elena.

Indicaţii metodice la lucrările practice şi de laborator la analiza chimică pentru studenţii specialităţii „Chimie biofarmaceutică" / Elena Stratulat, Mariana Dîru, Angela Sîrbu; Univ. de Stat din Moldova, Fac. de Chimie şi Tehnologie Chimică, Dep. Chimie. – Chişinău: CEP USM, 2016. – 65 p.

Bibliogr.: p. 63 (15 tit.). – 65 ex.

ISBN 978-9975-71-869-1.
542(076.5)
S 90

ISBN 978-9975-71-869-1

© E. Stratulat, M. Dîru, A. Sîrbu, 2016
© USM, 2016

În memoria
profesorului universitar Mihail Revenco
cu drag de la discipolii săi

Prefață

Metodele de analiză ocupă un loc important în activitatea laboratoarelor industriale și ale instituțiilor de cercetări. Dezvoltarea actuală a chimiei analitice reclamă cunoașterea multilaterală și aprofundată a fenomenelor ce stau la baza metodelor de analiză, precum și înțelegerea corectă a tuturor factorilor ce determină realizarea în bune condiții a analizelor chimice.

Lucrarea dată abordează majoritatea metodelor și tehnicilor uzuale de analiză chimică. Este destinată studenților Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, îndeosebi studenților specialității *Chimie biofarmaceutică*, a căror pregătire presupune cunoașterea metodelor de analiză chimică.

Această lucrare este menită, în primul rând, să permită studenților să lucreze cu succes și inteligent, fără a fi necesară o mai mare măsură de asistență personală și de supraveghere decât poate fi în mod rezonabil acordată fiecărui membru al unei grupe mari.

Materialul prezentat în această lucrare cuprinde două părți: una vizează metodele titrimetrice de analiză, iar cealaltă – analiza gravimetrică. În fiecare capitol sunt prezentate lucrări de laborator și lucrări practice, ce vor contribui la formarea deprinderilor de a lucra de sine stătător în procesul de activitate didactică și științifică. La sfârșitul fiecărui capitol se propun activități de evaluare și autoevaluare, a căror rezolvare va ajuta la studierea mai aprofundată a materiei.

Toate observațiile critice vor fi luate în considerare și vor fi acceptate cu recunoștință.

INTRODUCERE

Analiza chimică include totalitatea tehnicilor de analiză aplicate cu scopul de a stabili natura chimică a constituenților, precum și raporturile cantitative în care aceștia intră în componența materialului de analizat. Se realizează cu ajutorul unor metode variate de analiză, care au la bază proprietățile chimice și fizice ale substanțelor de analizat. Metodele titrimetrice și gravimetrice sunt metode clasice de analiză. În practica farmaceutică, pentru determinarea purității unei substanțe, analiza calitativă este urmată întotdeauna de analiza cantitativă. Toate metodele de analiză cuprind câteva etape principale care duc în final la stabilirea cantitativă a componenților din materialul analizat. Aceste etape sunt: alegerea procedeului de analiză, recoltarea probei, transformarea componentului urmărit într-o formă măsurabilă, calcularea și interpretarea rezultatelor analizei. În vederea obținerii unor rezultate ale analizelor care să poată fi valabile pentru mai multe unități pe teritoriul unei țări sau al unui grup de țări, de regulă analizele se fac prin metode verificate și adaptate la probe de o anumită categorie. Metodele chimice se bazează pe diferite operații chimice folosind sticlăria uzuală de laborator formată din aparate simple. În general, în aceste metode se măsoară masa sau volumul. Avantajele metodelor chimice sunt procedeele simple și precise, se bazează în general pe măsurători absolute, iar echipamentul necesar nu este scump.

În funcție de cantitatea de substanță ce trebuie analizată, deosebim:

Analiza chimică	Cantitatea de:	
	Substanță luată în analiză	Element identificat, determinat
Macroanaliza	10^{-1} g	$>10^{-4}$ g
Semimicroanaliza	$10^{-1} – 10^{-2}$ g	10^{-5} g
Microanaliza	$10^{-1} – 10^{-2}$ g	10^{-6} g
Analiza de urme	$<10^{-3}$ g	$<10^{-6}$ g
- ultramicroanaliza (metoda microgramelor)	$<10^{-3}$ g	10^{-6} - 10^{-9} g
- submicroanaliza (metoda nanogramelor)	$<10^{-3}$ g	10^{-9} - 10^{-12} g
- subultramicroanaliza (metoda picogramelor)	$<10^{-3}$ g	$<10^{-12}$ g

În funcție de proporția componentelor determinate în probele analitice, distingem:

- componente principale sau majore (1-100%);
- componente secundare sau minore (0,01-1%);
- urme (sub 0,01%).

I. METODE TITRIMETRICE DE ANALIZĂ

Obiective:

- să definească noțiunea de titrimetrie;
- să interpreteze cerințele înaintate față de reacțiile folosite în metodele titrimetrice de analiză;
- să clasifice metodele titrimetrice după diferite criterii;
- să folosească corect sticlăria, ustensilele și reactivii necesari în analiza chimică;
- să relateze despre metodele de exprimare a concentrațiilor soluțiilor;
- să aplice bazele teoretice ale metodelor titrimetrice în calculul rezultatelor unei titrări;
- să interpreteze semnificația rezultatelor unei analize prin prisma asigurării calității medicamentelor;
- să optimizeze metodele de analiză pentru specii concrete farmaceutice.

1.1. Considerații generale

Titrimetria este o metodă de analiză cantitativă în care se măsoară volumul soluției de reactiv de concentrație cunoscută, necesar transformării totale a unei substanțe. Problema esențială a titrimetriei este de a determina cât mai exact volumul de echivalență, adică momentul în care reacția a devenit totală sau punctul de echivalență.

Pentru ca o reacție să poată fi utilizată în titrimetrie, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie simplă; să i se cunoască stoechiometria; să aibă loc cantitativ și să conducă la produși bine definiți și stabili; să nu fie însoțită de reacții secundare sau acestea să poată fi înlăturate cu ușurință; să decurgă cu viteză mare sau să i se poată mări viteza prin creșterea temperaturii, adăugarea unui catalizator; să permită folosirea indicatorilor pentru marcarea punctului de echivalență.

Din punctul de vedere al modului de execuție, se deosebesc trei tipuri generale de metode titrimetrice:

1. *Metode directe*, în care se titrează direct analitul cu o concentrație cunoscută până la punctul de echivalență, în prezența unui indicator. Pe baza ecuației chimice a reacției de titrare se va calcula concentrația analitului din probă.
2. *Metode indirecte*, care se aplică în cazul analiților ce nu reacționează direct cu titrantul. În acest caz analitul reacționează cu un alt re-

activ, iar compusul rezultat în cantitate echivalentă cu analitul se titrează cu o soluție de concentrație cunoscută până la punctul de echivalență, în prezența unui indicator.

3. *Metoda excesului*, ce se aplică în cazul reacțiilor ce decurg cu viteză mică, la determinarea cantitativă a unor substanțe greu solubile în apă, determinarea concentrației unor substanțe gazoase dizolvate în apă etc. Proba de analizat se tratează cu un volum cunoscut, dar în exes dintr-o soluție titrată, iar excesul se titrează cu o soluție de concentrație cunoscută a altui reactiv, în prezența unui indicator.

Curățarea vaselor de sticlă utilizate în analiza titrimetrică

Vasele de sticlă folosite în analiza titrimetrică trebuie să fie perfect curate. Curățarea vaselor se face mai ales cu scopul de a îndepărta grăsimea de pe pereți care, din cauza fenomenelor de tensiune superficială cărora le dă naștere, cauzează o udare neuniformă a pereților. Ca urmare a acestei udări, la golire, cantități însemnate de lichid rămân aderente la pereți, cauzând erori de lucru. Pentru curățarea vaselor se folosește spălarea cu alcool, eter, acizi concentrați, soluții de NaOH sau KOH, de apă cu săpun, detergenți sau un amestec cromic (o parte $K_2Cr_2O_7$ la 10 părți H_2SO_4 conc.). Expunerea timp de câteva minute la acțiunea vaporilor de apă se poate folosi de asemenea pentru îndepărtarea grăsimii de pe vasele de sticlă. Pentru uscarea vaselor se folosește trecerea unui curent de aer cu ajutorul unei trompe de apă sau pompe de vid, după clătirea prealabilă a vasului de mai multe ori cu apă distilată, cu alcool și apoi cu eter sau acetonă. Uscarea la etuvă nu se practică, deoarece după o dilatare puternică la 100-105°C vasele nu-și revin la volumul inițial decât după un oarecare timp. Uscarea vaselor nu este necesară dacă se vor clăti de 3-4 ori cu soluția cu care urmează a se umple.

Măsurarea volumelor

În analiza titrimetrică, alături de cântărire, măsurarea volumelor este operația cea mai importantă. În titrimetrie, unitatea de măsură este litrul (**L**), care se definește ca fiind volumul ocupat de un decimetru cub.

Vasele de măsurat volume se pot împărți în două clase:

1) vase gradate pentru umplere, al căror semn indică volumul pe care-l măsoară;
2) vase gradate pentru golire cu două semne: semnul superior indică până unde se va umple vasul, ca apoi la golire să se măsoare volumul indicat de a doua gradație, cea inferioară.

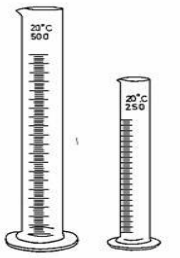
Gradarea vaselor se face la 20°C, temperatură ușor de realizat și care este considerată ca fiind temperatura normală internațională pentru gradarea vaselor.

Vasele folosite în titrimetrie sunt confecționate din sticlă cu o rezistență chimică mare și stabilă la variații de temperatură, în scopul asigurării unei stabilități suficiente a soluțiilor.

Pentru prepararea soluțiilor de o anumită concentrație se folosesc baloane cotate, cu fundul plat și gâtul lung, fiind vase pentru umplere cu capacitatea de: 2000 mL; 1000 mL; 500 mL; 250 mL; 200 mL; 100 mL; 50 mL; 25 mL. Aceste baloane prezintă pe gâtul lor un semn (o striațiune) care indică nivelul până la care trebuie umplute cu soluție, pentru a realiza volumele înscrise pe ele.



Cilindrii gradați sunt vase pentru umplere, mult mai puțin precise decât baloanele și de aceea se folosesc pentru măsurători aproximative.

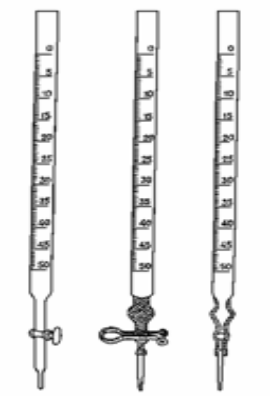


Pipetele reprezintă vase pentru golire și sunt de două categorii:

1) pipete fără gradații intermediare, cu care se poate măsura volumul înscris;
2) pipete cu gradații intermediare, care pot măsura și volume mai mici decât acela înscris și sunt gradate în mililitri și în fracțiuni de mililitri.

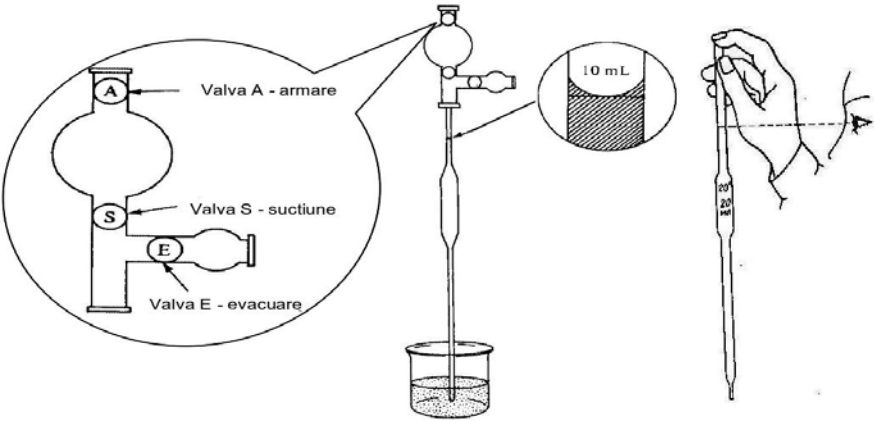


Pipetele au formă și capacitate diferită, sunt calibrate pentru anumite temperaturi. Ele se păstrează în stative speciale. Umplerea pipetelor se va realiza întotdeauna folosind o pară de cauciuc sau un pipetor, și niciodată cu gura. Pentru a măsura cu pipeta un anumit volum, se amplasează para de cauciuc în capătul pipetei, se apasă valva notată cu **A** și concomitent se evacuează ae-

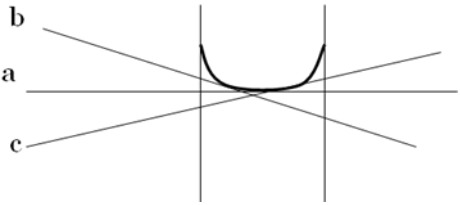


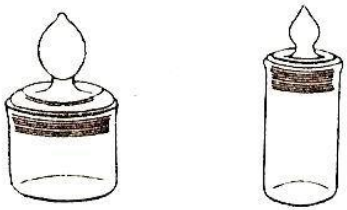
rul din pară prin strângerea acesteia. Pentru a aspira lichid în pipetă, vârful acesteia se introduce în lichid și se apasă valva **S** până lichidul depășește gradația dorită. Se șterge vârful pipetei cu o hârtie de filtru, apoi se apasă valva **E** și se lasă să se scurgă lichidul până când marginea inferioară a meniscului este tangentă la semn. Se aduce apoi pipeta astfel încât vârful ei să atingă peretele inferior al vasului în care urmează să se introducă lichidul măsurat și se lasă să se scurgă liber prin apăsarea valvei **E**. Câteva secunde după golire, se trage ușor vârful pipetei de-a lungul peretelui vasului. După utilizare, pipetele se spală și se așază în stativul lor, cu vârful în jos.

Biuretele sunt vase pentru golire alcătuite dintr-un tub gradat, având în partea inferioară un dispozitiv cu ajutorul căruia se poate închide sau regla curgerea lichidului. În timpul lucrului, biuretele se fixează vertical în stativ și după umplere până peste semn, prin deschiderea robinetului sau a dispozitivului pe care-l are, se scurge lichidul până când meniscul inferior va fi tangent la gradație (pentru lichide incolore), sau până când meniscul superior va fi tangent la gradație (pentru cele colorate). Biuretele cu tub de cauciuc se utilizează numai pentru soluții alcaline (NaOH), iar biuretele cu robinet din sticlă se folosesc atunci când se lucrează cu soluții agresive pentru cauciuc, precum soluții acide, soluții oxidante, soluții reducătoare (permanganat de potasiu, iod, dicromat de potasiu).

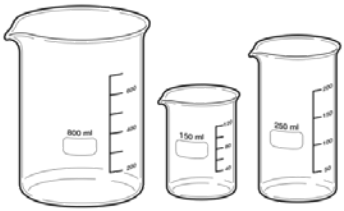


Citirea gradației de pe pipetă, cilindru, biuretă, flacon cotat etc. se face în așa mod încât să fie înlăturată eroarea de paralaxă (de citire). În acest scop, raza vizuală a observatorului trebuie să fie perpendiculară și tangentă meniscului la diviziunea dorită (linia a). Dacă ochiul se găsește deasupra acestei linii orizontale, eroarea va fi în minus (linia b), în caz contrar – eroarea va fi în plus (linia c). După măsurarea corectă a volumului de lichid, acesta este lăsat să se scurgă în vasul în care trebuie să fie introdus și după câteva secunde se apropie vârful pipetei de peretele interior al vasului pentru a elimina și ultimele picături de lichid din pipetă (fără a sufla cu gura în pipetă).

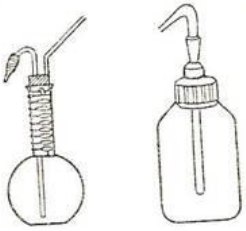




Fiolele de cântărire sunt confecționate în mod curent din sticlă și sunt folosite pentru cântărirea substanțelor lichide sau fin mojarate. Au o formă cilindrică sau de trunchi de con cu diametre și înălțimi diferite. În funcție de înălțimea lor, fiolele se împart în două grupe: fiole de formă joasă și fiole de formă înaltă. Au un capac șlefuit, care permite o închidere etanșă.



Paharele cilindrice (paharele Berzelius) se folosesc la efectuarea operațiunilor de precipitare, de evaporare etc. După înălțimea pe care o au, paharele pot fi de formă joasă sau de formă înaltă. Deoarece se poate efectua o spălare bună a precipitatelor de pe pereții paharului și au suprafețe mai mari pentru evaporare, paharele de formă joasă sunt cele mai folosite pentru precipitări. Paharele cilindrice sunt de diverse capacități: 50, 100, 150, 200, 250, 400,



500, 600, 1000 cm^3. Sticla din care sunt confecționate astfel de pahare este de natură borosilicioasă.

Stropitoarele sau pisetele sunt confecționate din sticlă sau din material plastic (polietilenă, teflon etc.). Cele confecționate din sticlă sunt alcătuite dintr-un balon cu fund plat în care se introduce apa distilată sau deionizată sau soluții adecvate pentru spălarea precipitatelor.

Soluții utilizate în titrimetrie

În titrimetrie se utilizează soluții cu o concentrație bine cunoscută, care se numesc soluții titrante sau volumetrice. Concentrația acestor soluții se exprimă conform Sistemului Internațional de unități (SI) în *mol/L*. Se mai utilizează și exprimarea în *mol-echiv/L* sau *g/mL*. Pentru prepararea soluțiilor titrate se folosesc substanțe etalon, care, prin cântărire la balanța analitică și dizolvarea într-un balon cotat, formează soluții cu concentrație exactă.

Pentru ca o substanță să poată fi utilizată drept etalon, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1) să fie substanță pură;
2) să aibă formulă moleculară bine definită;
3) să fie stabilă (în ambalajul de stocare) și în timpul cântăririi;
4) să fie ușor solubilă în condițiile în care se utilizează și să fie suficient de stabilă în dizolvantul utilizat, iar soluțiile obținute să se poată păstra un anumit timp, fără a-și modifica concentrația;
5) să aibă, pe cât e posibil, o masă moleculară relativă cât mai mare pentru a permite cântărirea cu eroare cât mai mică;
6) să intre în reacție cu alte substanțe după ecuații chimice bine cunoscute simple, cu viteză mare, iar eroarea la titrare să fie neglijabilă și ușor de apreciat.

În cazul reactivilor ce nu îndeplinesc condițiile unui etalon, se prepară o soluție de concentrație apropiată celei dorite căreia i se va stabili concentrația exactă cu ajutorul unei substanțe etalon. Pentru etalonarea acestor soluții se folosesc două procedee:

a) titrarea unei cantități de substanță etalon exact cântărite;
b) titrarea unui volum de soluție etalon exact măsurat.

În titrimetrie se folosesc soluții standard secundare, concentrația acestora se determină prin standardizare. Aceste soluții sunt păstrate în condiții speciale pentru a nu absorbi apă și pentru a nu fi oxidate de oxigenul din aer.

După solventul folosit, titrările se pot clasifica în:
- titrări în mediu apos;
- titrări în mediu neapos.

Prepararea soluțiilor atât în farmacie, cât și în industrie este relativ simplă și nu necesită o dotare deosebită. Etapele preparării soluțiilor sunt: cântărirea materiilor prime, dizolvarea substanțelor în solvent, completarea la masa totală cu solvent, filtrarea, condiționarea primară. Dizolvarea probelor cântărite se efectuează prin agitare, iar uneori la încălzire. Agitarea se folosește în majoritatea cazurilor pentru a favoriza procesul de dizolvare. Fără agitare, concentrația soluției din jurul particulelor de substanță solidă se apropie treptat de saturație și astfel viteza de dizolvare scade. De aceea după introducerea substanței de dizolvat în solvent, amestecul se agită fie manual, folosind recipiente bine închise dacă există pericolul pierderii componentelor prin volatilizare, fie cu agitatoare de diferite tipuri: cu elice, electromagnetice, palete sau turbine de agitare. Se mai pot folosi agitatoare cu ultrasunete (capabile să realizeze o agitare intensă în toată masa de solvent). Pentru accelerarea dizolvării se folosește uneori căldura. În farmacie, încălzirea vaselor în care se prepară soluția se face fie direct la flacără, pe o sită de azbest, fie pe baie de apă (după sensibilitatea substanțelor din soluție la temperatură). După dizolvarea tuturor substanțelor se completează la masa prescrisă cu solvent, apoi se filtrează. Conform Eur. Farm., filtrarea soluțiilor nu este obligatorie după dizolvare, dar dacă este cazul, soluțiile se filtrează. Soluțiile se condiționează de obicei în flacoane confecționate din sticlă sau din material plastic rigid sau flexibil, prevăzute cu sisteme de închidere prin înșurubare. Dacă substanțele sunt sensibile la acțiunea luminii, se recomandă sticla colorată (ambrată). Conform farmacopeii, soluțiile se păstrează în recipiente bine închise. Pe durata de valabilitate, soluțiile trebuie să-și păstreze caracteristicile de calitate inițiale.

Erori

Fiecare metodă de analiză constituie un ansamblu de operații, pentru a căror efectuare se folosește o anumită tehnică de lucru, o anumită aparatură și anumiți reactivi analitici. Asupra acestor factori intervine o serie de erori care influențează exactitatea și precizia rezultatelor. În funcție de cauzele care le produc, erorile se divid în: erori sistematice și erori întâmplătoare.

Erorile sistematice depind de metoda sau tehnica de analiză utilizată, de gradul de performanță al aparatelor și de modul de manipulare a acestora,

de gradul de puritate al reactivilor și de modul de conservare a lor, de calitatea vaselor și a ustensilelor de laborator. Aceste erori pot fi permanente sau repetabile, dar, odată sesizate, se pot diminua sau chiar evita.

Erorile întâmplătoare intervin datorită condițiilor în care se execută determinările: fluctuații de temperatură, presiune, umiditate, imperfecțiunea organelor senzoriale, impurificări accidentale, neatenția în timpul lucrului. De mărimea acestor erori depinde reproductibilitatea rezultatelor unei analize chimice.

Erorile nepermise sau grosolane ies în evidență și deci pot fi evitate. Prezența unor astfel de erori și efectul acestora asupra rezultatului impun efectuarea unui număr mare de determinări (cel puțin 3). Pentru un număr mare de determinări va exista un grup de valori care se vor repeta sau vor fi apropiate, adică au o frecvență mai mare de apariție.

Procedura utilizată pentru a determina dacă un anumit rezultat este inacceptabil implică rularea unei serii de teste identice pe aceeași probă, utilizând același instrument sau alt echipament. Într-o astfel de serie, erorile nedeterminate se manifestă în valori care se abat, în mod pozitiv și negativ, de la media tuturor valorilor obținute.

Activități de evaluare și autoevaluare:

1. Definiți noțiunile de *titrare*, *titrant, punct de echivalență, curbă de titrare, salt de titrare.*
2. Interpretați cerințele înaintate față de substanțele ce pot fi utilizate în calitate de *substanțe standard.*
3. Enumerați cerințele înaintate față de reacțiile folosite în metodele titrimetrice.
4. Descrieți principiile ce stau la baza titrării directe, indirecte și a excesului.
5. Formulați legea echivalenților pentru cazul interacțiunii substanțelor în soluții.
6. Serul fiziologic este o substanță apoasă de 0,9% de NaCl. Calculați cantitățile de NaCl și apă necesare pentru prepararea a 25 kg dintr-o astfel de soluție, precum și cantitatea de NaCl din 750 g de ser fiziologic.
7. Tinctura de iod este o soluție 10% de iod în alcool. Calculați ce cantitate de iod se găsește în 15 g de tinctură de iod; câți mililitri de alcool și câte grame de iod sunt necesare pentru a obține 500 g de tinctură de iod (ρ_{alcool}=0,8 g/ml).

1.2. Titrimetria prin echilibre acido-bazice în mediu apos

Obiective:

- să descrie principiul metodei titrimetrice de analiză bazată pe echilibre acido-bazice în mediu apos;
- să efectueze o operație de titrare având la bază o reacție de neutralizare;
- să argumenteze principiile de alegere a metodei optimale pentru determinarea unor specii în soluții;
- să evalueze rezultatele unei analize titrimetrice prin reacții de neutralizare.

Titrimetria de neutralizare, bazată pe reacții cu transfer de protoni, permite atât determinarea acizilor folosind drept titrant o bază corespunzătoare (alcalimetria), cât și determinarea bazelor folosind drept titrant un acid corespunzător (acidimetria). Determinarea speciilor cu caracter acid (acizi tari, acizi slabi, săruri cu hidroliză acidă) este posibilă prin titrare cu soluția unei baze tari: NaOH sau KOH. Soluția de NaOH sau KOH trebuie să fie lipsită de carbonat, deoarece la titrarea acizilor, acidul carbonic care rezultă poate influența schimbarea de culoare a indicatorilor cu intervalul de viraj în domeniul alcalin. Păstrarea soluției se face de obicei în recipiente prevăzute cu tuburi de calce sodată, care reține bioxidul de carbon din aer. Indicarea chimică a punctului de echivalență în titrimetria acido-bazică se bazează pe utilizarea de indicatori acido-bazici (de pH). La titrarea prin neutralizare, indicatorul adăugat în soluție trebuie să-și schimbe culoarea cât mai aproape de punctul de echivalență, respectiv de pH-ul de echivalență. La neutralizarea acizilor slabi cu baze tari se vor folosi numai indicatori care virează în mediu alcalin, deoarece sarea care rezultă la punctul de echivalență are hidroliză alcalină, iar la neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare se vor folosi numai indicatori care virează în mediu acid, deoarece sarea care rezultă la punctul de echivalență are hidroliză acidă. La neutralizarea unui acid tare cu o bază tare și invers se vor folosi indicatori care funcționează la valori ale pH-ului cât mai aproape de pH-ul neutru, deoarece la punctul de echivalență rezultă o sare fără hidroliză (Anexa 1).

Lucrarea de laborator nr.1

Prepararea și standardizarea soluțiilor de hidroxid de sodiu

I. Prepararea soluției de hidroxid de sodiu

Prepararea a 1000 mL de soluție de NaOH cu C≈0,1 mol/L pornind de la soluție concentrată de NaOH (2 mol/L).

Folosind legea diluției, se calculează volumul de soluție de NaOH (2mol/L) și volumul necesar de apă.

$C_{M_1} \cdot V_1 = C_{M_2} \cdot V_2$; 2mol/L·$V_1$=0,1mol/L·1000mL; V_1=50 mL

Volumul apei distilate necesar pentru prepararea soluției se calculează din relația:

$V(H_2O)=V_2-V_1$; $V(H_2O)$=1000 – 50=950 mL

a) Se măsoară cu cilindrul gradat 50 mL de soluție NaOH 2mol/L și se toarnă în vasul de 1000 mL.
b) Se adaugă 950 mL de apă distilată (măsurată cu un cilindru gradat) în vasul unde am plasat soluția de NaOH. Amestecul obținut se omogenizează.

II. Prepararea soluției standard primar de acid oxalic

Pentru a standardiza soluția de hidroxid de sodiu, trebuie să fie preparată o soluție standard de acid oxalic. Sunt două metode de a prepara soluție standard primar: din titrsol sau prin cântărirea unei mase exacte de acid oxalic dihidrat și dizolvarea ei într-un balon cotat.

$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

Problemă: De calculat câte grame de acid oxalic dihidrat ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) trebuie cântărite la balanța analitică pentru a prepara 100 mL de soluție cu $C(1/2H_2C_2O_4)$=0,1000 mol-echiv/L.

Se calculează masa acidului oxalic dihidrat necesar pentru a prepara 100 mL de soluție cu concentrația egală cu 0,1000 mol-echiv/L.

$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)=C(½H_2C_2O_4) \cdot M(½H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{sol}$

$M(½H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$=126,066/2=63,033 (g/mol-echiv)

$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$=0,1000 (mol-echiv/L)· 63,033 (g/mol-echiv)·0,1(L)=0,6303 g

Se cântărește la balanța analitică cantitatea de acid oxalic necesară în următorul mod:

La început se cântărește fiola goală, iar mai apoi se cântărește fiola cu substanță și din diferență se află masa de acid oxalic cântărită. Este foarte dificil de a cântări exact 0,6303 g la balanța analitică și de aceea se permite de a cântări o probă de acid oxalic ce diferă cu 10%, adică 0,6303±0,063 g. De exemplu: la cântărirea fiolei goale de acid oxalic s-a obținut rezultatul m(fiolei)=10,1367 g, iar după ce s-a adăugat proba de acid oxalic dihidrat masa ei a crescut până la m(fiolei+ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)=10,7932 g. Se calculează masa acidului oxalic dihidrat cântărit.

$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = m(\text{fiolei} + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) - m(\text{fiolei})$

$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 10{,}7932 - 10{,}1367 = 0{,}6465$ g

Concentrația molară a echivalentului soluției de acid oxalic se calculează după formula:

$$C\left(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{M(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{sol}}$$

$$C\left(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = \frac{0{,}6465\ (g)}{63{,}033\ \left(g/_{mol-echiv}\right) \cdot 0{,}1(L)} = 0{,}1026\ mol-echiv/_L$$

Soluția se omogenizează bine și se utilizează la standardizarea soluției de hidroxid de sodiu.

III. Standardizarea soluției de hidroxid de sodiu

Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de hidroxid de sodiu, după care se aduce la nivelul zero. În balonul Erlenmayer cu capacitatea de 250 mL se trece cu pipeta cotată o parte alicotă (10 mL) de soluție standard de acid oxalic și se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină. Titrarea începe cu adăugarea a câte un mililitru de soluție de hidroxid de sodiu, omogenizând continuu. Se citește volumul soluției de pe biuretă în momentul când soluția se colorează în roz. Se repetă din nou titrarea până în momentul când mai rămâne un mililitru de adăugat pentru a colora soluția. După aceasta se adaugă cu picătura soluție de hidroxid de sodiu, amestecându-se continuu soluția până în momentul când aceasta devine roz de la o picătură adăugată și culoarea rămâne stabilă cel puțin 30 de secunde, în caz contrar se mai adaugă o picătură de soluție de lucru. Se notează volumul ce corespunde nivelului soluției din biuretă. Această operație se repetă încă de 2-3 ori, înregistrând valorile în caietul de laborator. Diferența maximală a volumelor consumate la titrarea părților alicote nu trebuie să depășească 0,2 ml. În caz contrar, titrările se repetă de mai multe ori.

*Problemă:*Pentru titrarea a 10 mL de soluție de acid oxalic cu $C(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4)$ = 0,1026 mol-echiv/L s-au consumat respectiv V_1=10,4 mL; V_2=10,5 mL; V_3=10,4 mL; V_4=10,5 mL. De calculat concentrația molară a soluției de hidroxid de sodiu.

Se calculează volumul mediu de hidroxid de sodiu consumat la titrarea a 10 mL de soluție standard de acid oxalic.

$$\overline{V} = \frac{\sum Vi}{i} = \frac{10{,}4 + 10{,}5 + 10{,}4 + 10{,}5}{4} = 10{,}45\ ml$$

După legea echivalenților se determină concentrația soluției de NaOH.

$C(NaOH)\cdot V(NaOH)=C(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)\cdot V(H_2C_2O_4)$

$$C(NaOH)=\frac{C(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)\cdot V(H_2C_2O_4)}{V(NaOH)}$$

$$C(NaOH)=\frac{0{,}1026\ \frac{mol-echiv}{L}\cdot 10mL}{10{,}45\ mL}=0{,}0982\ mol/L$$

Răspuns: C(NaOH)=0,0982 mol/L

Pentru a stabili factorul soluției titrate de NaOH, se face raportul dintre concentrația reală și cea teoretică. Factorul volumetric nu trebuie să fie mai mic de 0,8 și nici mai mare de 1,2, motiv pentru care soluțiile ce nu îndeplinesc această condiție se prepară din nou.

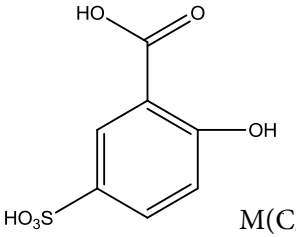
$$F=\frac{C_{real}}{C_{teoret}};\ \text{unde } C_{teoret}=0{,}1000\ mol/L$$

$$F=\frac{0{,}0982\ mol/L}{0{,}1000\ mol/L}=0{,}982$$

Problema practică nr.1

Determinarea conținutului acidului sulfosalicilic în soluții

Determinarea acidului sulfosalicilic (acidul 2-hidroxi-5-sulfobenzoic) este bazată pe reacția de neutralizare cu soluția unei baze alcaline.



$M(C_7H_6O_6S)=218{,}185$ g/mol $pK_2=2{,}86$; $pK_3=11{,}74$

Proba primită, ce conține soluție de acid sulfosalicilic, se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL cu ajutorul unei pâlnii. Pentru a evita pierderile de acid sulfosalicilic, se clătește de două-trei ori paharul cu apă

distilată și conținutul se adaugă în balonul cotat. Se aduce cu apă distilată nivelul soluției până la semn. Se omogenizează bine amestecul obținut.

Biureta se umple până la nivelul zero cu soluție standard de hidroxid de sodiu. În balonul conic de titrare se trece o parte alicotă de soluție-problemă de acid sulfosalicilic (10 mL), se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină. Titrarea începe cu adăugarea a câte un mililitru de soluție de hidroxid de sodiu, omogenizând continuu. Se notează nivelul soluției în biuretă în momentul când mai rămâne un mililitru de adăugat pentru a se colora. După aceasta se adaugă cu picătura hidroxid de sodiu, amestecându-se continuu soluția până în momentul când aceasta devine roz de la o picătură adăugată și culoarea rămâne stabilă cel puțin 30 de secunde. În caz contrar se mai adaugă o picătură de soluție de lucru. Se notează volumul soluției din biuretă. Această operație se repetă încă de două-trei ori, înregistrând valorile în caietul de laborator (volumele nu trebuie să difere mult între ele, cel mult 0,2 mL). După legea echivalenților se determină concentrația soluției de acid sulfosalicilic.

$C(NaOH)\cdot V(NaOH)=C(½C_7H_6O_6S)\cdot V(C_7H_6O_6S)$

$$C(½C_7H_6O_6S) = \frac{C(NaOH)\cdot \overline{V}(NaOH)}{V(C_7H_6O_6S)}$$

Se calculează masa acidului sulfosalicilic ce se găsește în 100 mL de soluție-problemă:

$m(C_7H_6O_6S)=C(½C_7H_6O_6S)\cdot M(½C_7H_6O_6S)\cdot V_{sol}$

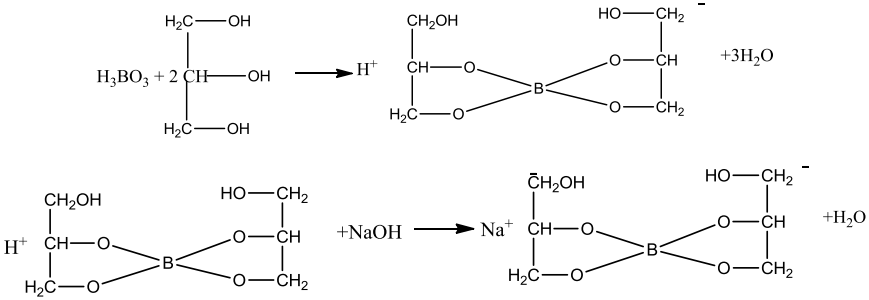
Problema practică nr.2

Determinarea acidului boric

Acidul boric este un acid slab ($K_a=5,8\cdot10^{-10}$), de aceea nu poate fi titrat direct cu soluții de bază tare, nici în prezența amestecurilor de indicatori, nici cu ajutorul soluției-martor. La titrarea directă se obține metaboratul de sodiu, care în soluții apoase se supune hidrolizei.

$H_3BO_3 + NaOH \rightarrow NaBO_2 + 2H_2O$

Pentru a putea efectua titrarea, acidul boric se transformă cu ajutorul unor polialcooli într-un acid complex de tărie mijlocie. Transformarea acidului boric în acid borocomplex se poate face cu ajutorul uneia din următoarele substanțe: glicerina, manita, glucoza, fructoza ș.a., conform reacției:



Acidul borocomplex disociază mai puternic decât acidul boric și poate fi titrat cu o soluție de hidroxid de sodiu în prezență de indicator fenolftaleina. Pentru calcul, masa molară a echivalentului acidului boric va fi egală cu masa molară, deoarece se ia în considerație acidul borocomplex care s-a titrat.

Proba primită, ce conține soluție de acid boric, se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL cu ajutorul unei pâlnii. Se aduce cu apă distilată nivelul soluției până la semn și se omogenizează. Se trec 10 mL de soluție H_3BO_3 în balonul conic, se diluează cu apă distilată până la aproximativ 50 mL, se adaugă 10 mL de glicerină (neutralizată până la roz în prezența fenolftaleinei), 2-3 picături de fenolftaleină și se titrează cu soluție de NaOH până la slab roz. Se adaugă din nou 10 mL de glicerină și dacă culoarea roz dispare, se titrează în continuare. Operația se repetă până la persistența culorii roz.

$C(NaOH)\cdot V(NaOH)=C(H_3BO_3)\cdot V(H_3BO_3)$

$$C(H_3BO_3) = \frac{C(NaOH)\cdot \overline{V}(NaOH)}{V(H_3BO_3)}$$

$m(H_3BO_3)=C(H_3BO_3)\cdot M(H_3BO_3)\cdot V_{sol}$

1 ml de soluție de hidroxid de sodiu 0,1 mol/l corespunde la 0,006183 g H_3BO_3 (acid boric), care în preparat trebuie să fie de la 2,85% până la 3,15%.

Lucrarea de laborator nr.2

Prepararea și standardizarea soluției de acid clorhidric

I. Prepararea soluției de acid clorhidric

Prepararea a 1000 mL de soluție de acid clorhidric cu concentrația ~0,1 mol/L din soluție concentrată de HCl (2 mol/L) se bazează pe legea diluției.

$$C_{M_1} \cdot V_1 = C_{M_2} \cdot V_2$$

Substituind datele în această formulă, obținem: $V_1 = \frac{C_{M_2} \cdot V_2}{C_{M_1}}$

$V(H_2O)$=1000 mL – 50 mL=950 mL

a) Se măsoară cu cilindrul gradat 50 mL de soluție de HCl (2mol/L) și se plasează într-un vas cu capacitatea de 1000 mL.
b) Se adaugă 950 mL de apă distilată (măsurată cu un cilindru gradat sau cu un pahar gradat) în vasul unde s-a plasat soluția de HCl. Amestecul obținut se omogenizează bine.

II. Prepararea soluției standard de tetraborat de sodiu

Soluția de acid clorhidric poate fi standardizată după tetraboratul de sodiu decahidrat (borax). La dizolvarea boraxului în apă are loc procesul de hidroliză.

$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaOH + 4H_3BO_3$

$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

După cum se observă din reacție, un mol de tetraborat de sodiu reacționează cu doi moli de acid clorhidric, de aceea:

$M(½Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)/2 = 381,4/2 = 190,7$ g/mol-echiv

Se calculează masa tetraboratului de sodiu decahidrat necesar pentru a prepara 100 mL de soluție cu concentrația 0,1000 mol-echiv/L:

$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = C(½Na_2B_4O_7) \cdot M(½Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_{sol}$

$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,1000$ mol-echiv/L $\cdot 190,7$ g/mol-echiv $\cdot$ 0,1 L = 1,9070 g

1) Se cântărește la balanța analitică fiola goală. Rezultatul cu aproximația de patru cifre de după virgulă se introduce în caietul de laborator.
2) Se trece proba de tetraborat de sodiu decahidrat cântărită la cântarul tehnic cu masa ~1,9 g în fiola de cântărire.
3) Se cântărește la balanța analitică fiola cu proba de tetraborat de sodiu decahidrat. Rezultatul se notează în caietul de laborator.
4) Se trece cantitativ conținutul fiolei într-un balon cotat de 100 mL cu ajutorul unei pâlnii. Fiola și pâlnia se spală de 3-4 ori cu apă distilată fierbinte (se folosește apă fierbinte pentru a dizolva mai ușor proba de tetraborat de sodiu), pentru a trece în balonul cotat cristalele care pot rămâne. Se adaugă circa 2/3 apă distilată fierbinte din volumul

balonului cotat și se solubilizează proba. După dizolvarea tuturor cristalelor soluția este lăsată să se răcească până la temperatura camerei. După răcirea soluției se aduce nivelul soluției cu apă distilată până la semn. Soluția obținută se omogenizează bine și se utilizează la standardizarea soluției de acid clorhidric.

5) Concentrația soluției obținute se calculează din relația:

$$C\left(\tfrac{1}{2}Na_2B_4O_7\right) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M(\tfrac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_{sol}}$$

unde $m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = m(\text{fiolă} + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) - m(\text{fiolei})$.

III. Standardizarea soluției de acid clorhidric

Concentrația soluției de acid clorhidric se determină exact după soluția standard primar de tetraborat de sodiu prin titrare directă.

Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de acid clorhidric, după care se umple până la nivelul zero. În balonul de titrare se ia o parte alicotă (10 mL) de soluție standard de tetraborat de sodiu și se adaugă 2-3 picături de indicator (metiloranj).Titrarea începe cu adăugarea a câte un mililitru de soluție de acid clorhidric, omogenizând continuu. Se notează nivelul soluției în biuretă în momentul când soluția trece din galben în oranj, apoi în roz și culoarea rămâne stabilă cel puțin 30 de secunde, în caz contrar se mai adaugă o picătură de soluție de lucru. Se notează volumul soluției din biuretă. Această operație se repetă încă de două-trei ori, înregistrând valorile în caietul de laborator.

Pentru fixarea mai precisă a punctului de echivalență se folosește *soluția-martor*. Într-un balon conic la ~50 mL de apă distilată se adaugă o picătură de acid cu care se efectuează titrarea și două picături de indicator (metiloranj). Soluția-martor trebuie sa aibă culoarea roz.

După legea echivalenților se determină concentrația soluției de acid clorhidric.

$C(HCl) \cdot V(HCl) = C(\tfrac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)$

$$C(HCl) = \frac{C(\tfrac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)}$$

Concentrația soluției de acid clorhidric se notează cu patru cifre zecimale după virgulă.

Problema practică nr.3

Determinarea amoniacului în diferite probe

Deoarece un număr mare de compuși organici (amine, azoderivați, aminoacizi, combinații heterociclice cu azot, alcaloizi, proteine) conțin azot, problema determinării azotului din acești compuși este foarte importantă. Determinarea indirectă a ionilor de amoniu se poate efectua prin metoda de titrare a excesului.

1. Se cântărește la balanța analitică fiola goală cu exactitatea de patru cifre zecimale după virgulă. Rezultatul se introduce în caietul de laborator.
2. Se trece proba cântărită la balanța tehnică în fiola de cântărire.
3. Se cântărește la balanța analitică fiola cu proba propusă pentru analiză. Rezultatul se notează în caietul de laborator.
4. Se trece cantitativ conținutul fiolei într-un balon cotat de 100 mL cu ajutorul unei pâlnii. Fiola și pâlnia se spală de 3-4 ori cu apă distilată. Se adaugă circa 2/3 apă distilată din volumul balonului și se solubilizează proba. După dizolvarea tuturor cristalelor se aduce cu apă distilată până la semn. Soluția obținută se omogenizează.
5. În trei baloane conice Erlenmayer se trec câte 10 mL (o parte alicotă) de soluție-problemă ce conține ioni de amoniu, se adaugă câte 20 mL de soluție standard de hidroxid de sodiu în fiecare balon. Amestecul obținut se plasează pe reșoul electric. Se fierb soluțiile timp de 20-30 de minute (**Atenție!!!** La fierberea soluțiilor pe reșoul electric apare pericolul de a se vaporiza până la sec. Pentru a nu permite vaporizarea până la sec a soluțiilor se adaugă 10-20 mL de apă distilată). Spre sfârșitul reacției se verifică în vaporii care se degajă dacă este prezent amoniacul (verificarea se face cu hârtie de indicator universal). După eliminarea completă a amoniacului soluțiile se răcesc.
6. Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de acid clorhidric, după care se aduce la nivelul zero. În balonul de titrare se adaugă 2-3 picături de indicator (metiloranj). Titrarea începe cu adăugarea a câte un mililitru de soluție de acid clorhidric, omogenizând continuu (are loc titrarea excesului de hidroxid de sodiu). Se notează nivelul soluției în biuretă în momentul când soluția trece din galben în oranj și apoi se adaugă câte o picătură de acid clorhidric, ames-

tecându-se continuu soluția până în momentul când aceasta devine roz de la o picătură adăugată și culoarea rămâne stabilă cel puțin 30 de secunde, în caz contrar se mai adaugă o picătură de soluție de lucru. Se notează volumul soluției din biuretă. Această operație se repetă încă de două ori cu soluțiile preparate în punctul 5.

Problemă: O probă ce conține sulfat de amoniu cu masa 0,6025 g a fost trecută cantitativ într-un balon cotat de 100 mL și adusă cu apă distilată până la semn. Într-un balon cotat s-a adăugat o parte alicotă (10 mL) de soluție ce conține ioni de amoniu și 20 mL de soluție standard de hidroxid de sodiu cu C(NaOH)=0,1225 mol/L. Amestecul obținut a fost încălzit până la eliminarea completă a ionilor de amoniu. După răcire excesul de hidroxid de sodiu a fost titrat cu ***V*** mL de soluție de acid clorhidric cu concentrația C(HCl)=0,0998 mol/L. De calculat partea de masă a amoniacului în probă, dacă în urma a patru titrări s-au obținut următoarele valori ale volumelor de acid clorhidric consumat: V_1=15,5 mL; V_2=15,6 mL; V_3=15,5 mL; V_4=18,3 mL.

Ecuațiile reacțiilor ce au loc:

$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$

$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

Conform ecuațiilor reacțiilor: $\upsilon(NaOH) = \upsilon(NH_4^+) + \upsilon(HCl)$; $\upsilon(NH_4^+) = \upsilon(NaOH) - \upsilon(HCl)$

$C(NH_4^+) \cdot V(NH_4^+) = C(NaOH) \cdot V(NaOH) - C(HCl) \cdot V(HCl)$

$$C(NH_4^+) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) - C(HCl) \cdot \overline{V}(HCl)}{V(NH_4^+)}$$

Se calculează volumul mediu al soluției de acid clorhidric consumat la titrarea excesului de hidroxid de sodiu (din datele obținute se observă că o valoare diferă foarte mult de celelalte trei, de aceea nu se ia în calcul).

$$\overline{V} = \frac{\sum V_i}{i} = \frac{15{,}5 + 15{,}6 + 15{,}5}{3} = 15{,}53 \text{ mL}$$

$$C(NH_4^+) = \frac{0{,}1225^{mol}/_{L} \cdot 20 \text{ mL} - 0{,}0998^{mol}/_{L} \cdot 15{,}53 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0{,}0900 \; {}^{mol}/_{L}$$

$m(NH_3)=C(NH_4^+) \cdot M(NH_3) \cdot V_{sol}$

$m(NH_3)=0{,}0900 \text{ mol/L} \cdot 17{,}04 \text{ mol/L} \cdot 0{,}1 \text{ L} = 0{,}153 \text{ g}$

$$\omega(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{m_{probei}} \cdot 100\%$$

$$\omega(NH_3) = \frac{0{,}153 \text{ g}}{0{,}6025 \text{ g}} \cdot 100\ \% = 25{,}43\ \%$$

Răspuns: ω (NH_3)= 25,43%

Activități de evaluare și autoevaluare:

1. Descrieți principiul metodei titrimetrice de analiză bazată pe reacții de neutralizare în mediu apos.
2. Indicați principiul acțiunii indicatorilor acido-bazici și modul de alegere a lor.
3. Relatați despre modalitatea de preparare și standardizare a soluției de:

a) hidroxid de sodiu; b) acid clorhidric.

4. Construiți curba de titrare, utilizând pH-ul soluțiilor inițiale, în punctele saltului de titrare și în punctul de echivalență dacă se titrează:

a) 40 mL de soluție de hidroxid de sodiu C=0,11 mol/L cu o soluție de acid clorhidric C=0,10 mol/L;
b) 50 mL de soluție de acid formic C= 0,15 mol/L cu soluție de hidroxid de sodiu C=0,10 mol/L;
c) 75 mL de soluție de amoniac C=0,1 mol/L cu soluție de acid clorhidric C=0,15 mol/L.

5. Determinați concentrația acidului citric, exprimată în g/L, dacă o probă de 10 mL s-a titrat cu 11,2 mL de soluție de hidroxid de potasiu cu T(KOH/acid citric)=0,006849 g/mL.
6. Pentru analiza oxidului de magneziu farmaceutic s-au cântărit 0,1355 g de probă care s-a dizolvat în 25 mL de soluție de acid sulfuric cu T=0,004882 g/mL. Excesul de acid s-a titrat cu 7,9 mL de soluție NaOH cu T=0,004120 g/mL. Să se calculeze conținutul procentual al MgO în proba analizată.
7. Determinați ce masă de carbonat de calciu pur pentru analiză

este nevoie de cântărit pentru a fi tratat cu 50,0 mL de soluție HCl C=0,2000 mol/L, iar la titrarea excesului de acid se consumă 10 mL NaOH, dacă se știe că pentru a titra 25,00 mL de soluție de bază sunt necesari 24,00 mL de soluție de acid.

8. Acidul acetilsalicilic (aspirina) poate fi determinat cantitativ prin adăugarea unui exces de bază și titrarea excesului cu un acid. Să se calculeze puritatea probei ce conține aspirină, cu masa 0,2745 g, dacă s-au utilizat 50,00 mL de soluție de hidroxid de sodiu, iar excesul de bază a fost titrat cu 11,03 mL de soluție de acid clorhidric C=0,0925 mol/L.
9. O probă de proteină cu masa 0,2318 g a fost supusă dezagregării. Amoniacul obținut a fost captat în 50 mL de acid clorhidric, iar excesul de acid a fost titrat cu 25,15 mL de soluție NaOH de 0,1192 M. Calculați partea de masă a azotului în probă, dacă se știe că pentru a titra 40 mL de soluție de acid sunt necesari 32,12 mL de bază.
10. Stabiliți conținutul procentual de azot în proba de substanță organică, dacă azotul din substanța organică cu masa 0,8880 g este trecut sub formă de amoniac, care este captat în 20,0 mL de soluție HCl cu C=0,2133 mol/L. Excesul de HCl se titrează cu 5,50 mL de soluție NaOH cu C=0,1962 mol/L.

1.3. Titrimetria prin echilibre acido-bazice în mediu neapos

Obiective:

- să indice principiul metodei titrimetrice de analiză bazată pe echilibre acido-bazice în mediu neapos;
- să descrie echilibrele acido-bazice existente în solvenți apoși și neapoși;
- să argumenteze principiile de alegere a solventului pentru determinarea unor specii în soluții neapoase.

Titrările acido-bazice în medii neapoase sunt larg utilizate în analizele compușilor organici. Determinările pot fi efectuate printr-o titrare directă, în cazul când compusul organic cu proprietăți acide sau bazice este titrat cu o bază sau un acid standard, sau printr-o titrare indirectă, în care produsul de reacție sau reactantul adăugat prezintă proprietăți acide sau bazice. Aceste metode au următoarele avantaje:

- sunt simple, rapide, ușor de aplicat pentru multe substanțe (mai ales substanțe organice, acizi slabi și baze slabe de interes farmaceutic);
- se pot aplica la determinarea substanțelor insolubile în apă sau a celor care, deși solubile, nu prezintă puncte de echivalență nete;
- se pot determina amestecuri de acizi, baze, săruri;
- alegerea unui solvent adecvat mărește aciditatea, respectiv bazicitatea substanței de determinat și o face titrabilă;
- oferă rezultate bune la determinările de principii active din produse naturale obținute prin extracția cu un anumit solvent, nemaifiind necesară o altă separare.

Lucrarea de laborator nr.3

Determinarea conținutului de acetat de potasiu

Pentru determinarea acetatului de potasiu în soluție acetică se folosește ca titrant soluția acetică de $HClO_4$. Reacțiile care au loc:

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

$$CH_3COOK + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOKH^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COOKH^+ + CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4 + 3CH_3COOH$$

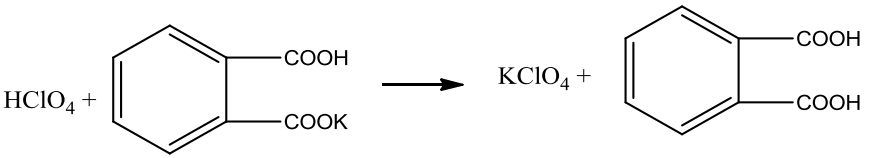
Acidul acetic anhidru este un solvent atât pentru compușii organici, cât și pentru cei anorganici. Se autoionizează, constanta de autoprotoliză fiind $K=3,5\cdot10^{-13}$, iar constanta dielectrică – mică (6,13). Acidul acetic poate juca rol de donor și de acceptor de protoni, după substanța pe care o dizolvă.

I. Prepararea soluției standard de $HClO_4$ 0,1mol/L

La 100 mL de acid acetic anhidru se adaugă 8,5 mL de soluție de acid percloric cu ω=72%. Pentru a lega apa la acest amestec se adaugă 30 mL de anhidridă acetică. Se acoperă vasul și se lasă timp de 24 de ore, timp necesar reacționării totale a anhidridei acetice cu apa din soluția de acid percloric. Se completează volumul soluției cu acid acetic până la 1000 mL.

II. Titrarea soluției de acid percloric

Pentru stabilirea titrului soluției de acid percloric se folosește ca standard biftalatul de potasiu.



Se cântărește la balanța analitică biftalatul de potasiu cu masa ~0,1 g și se dizolvă prin încălzire în 30 mL de acid acetic anhidru. Se adaugă 2 picături de cristal-violet și se titrează cu soluția de $HClO_4$ până la schimbarea culorii din albastru în albastru-verzui. Titrarea se efectuează față de o probă martor ce conține același volum de solvent și indicator, determinându-se volumul de titrant folosit la titrarea soluției standard din care se va scădea volumul de titrant folosit pentru proba martor.

Problema practică nr.4

Determinarea conținutului de acetat de potasiu din preparatul medicinal

Proba de preparat medicinal cântărită la balanța analitică ce conține acetat de potasiu cu masa 0,0800 g se dizolvă în 10 mL de soluție de acid acetic glacial și se titrează cu soluție standard de acid percloric în prezența indicatorului violet-cristalin până la virarea culorii de la albastru la albastru-verzui. Acest procedeu se repetă de 3-4 ori.

Conținutul procentual de acetat de potasiu se determină după formula:

$$\omega(CH_3COOK) = \frac{V(HClO_4) \cdot T(^{HClO_4}/_{CH_3COOK})}{m(probei)} \cdot 100\%$$

Activități de evaluare și autoevaluare:

1. Interpretați cerințele înaintate față de solvenții utilizați în titrimetria acido-bazică în mediu neapos.
2. Calculați titrul și factorul unei soluții de $HClO_4$ în acid acetic anhidru, dacă 0,3041 g de ftalat acid de potasiu s-au titrat după dizolvare cu 14,6 mL de soluție $HClO_4$ în acid acetic anhidru.
3. Determinați partea de masă a substanței dizolvate de fenolbarbital ($C_{12}H_{12}N_2O_3$), dacă o probă cu masa 0,4175 g s-a titrat după dizolvare cu 15,7 mL de soluție CH_3OK C= 0,1125 mol/L în amestec benzen-metanol.

1.4. Titrimetria prin reacții redox

Obiective:

- să descrie principiul metodei titrimetrice de analiză bazată pe reacții redox;
- să indice factorii care influențează asupra proceselor redox;
- să efectueze o operație de titrare având la bază o reacție de oxido-reducere;
- să motiveze alegerea indicatorului potrivit pentru determinări ce au la bază reacții de oxido-reducere;
- să argumenteze algoritmul de analiză cantitativă ales în funcție de natura speciilor redox.

Titrimetria de oxido-reducere, ca metodă de analiză, este utilizată la determinarea atât a unor grupări funcționale organice, cât și a substanțelor anorganice ale căror elemente posedă mai multe stări de oxidare. Metodele de analiză bazate pe reacții redox utilizează atât titranți oxidanți, cât și titranți reducători. Aplicabilitatea unei reacții redox în analiza titrimetrică este condiționată de măsura în care aceasta îndeplinește următoarele condiții: reacția este totală (constanta de echilibru are o valoare foarte mare), reacția decurge cu viteză mare și se poate sesiza cu ușurință momentul echivalenței. Indicarea punctului de echivalență se poate realiza prin autoindicare, folosind indicatori redox, sau prin punct final extras. Pentru titrarea redox, indicatorul se va alege astfel încât potențialul de apariție a culorii să fie cât mai aproape de potențialul de echivalență. Se va căuta un indicator al cărui interval de viraj să fie cuprins între valorile potențialelor din jurul punctului de echivalență (Anexa 2).

1.4.1. Permanganatometria

Permanganatul de potasiu este titrantul cel mai des folosit, deoarece este unul dintre cei mai puternici oxidanți, atât în soluție acidă, cât și în soluție neutră sau bazică. Puterea oxidantă scade odată cu creșterea pH-ului soluției. În titrările cu permanganat de potasiu nu se utilizează un indicator auxiliar, deoarece echivalența se evidențiază prin autoindicare. Aceasta este valabilă la titrări cu soluție de permanganat de concentrație mai mare de 0,02 mol-echiv/L. În cazul titrării cu soluții mai diluate decât 0,02mol-echiv/L este necesară utilizarea indicatorilor redox cum ar fi: acidul difenilaminosulfonic, erioglucina, albastru xilen VS, feroina etc.

Stabilitatea soluțiilor de permanganat de potasiu este influențată de mai mulți factori. În mediu acid și neutru potențialul normal al cuplului MnO_4^-+ nH^+/Mn^{2+}+ $n/2H_2O$ este mai mare decât cel al cuplului O_2+$4H^+/2H_2O$ și de aceea soluțiile apoase de permanganat nu sunt stabile. Reacția admisă în mediu slab acid sau neutru este următoarea:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4OH^-$$

Sărurile manganoase accelerează și ele descompunerea permanganatului în soluție apoasă. Pulberea de oxid de mangan(IV) rezultată în urma descompunerii lente a permanganatului accelerează descompunerea, presupunându-se că are loc următoarea reacție:

$$4MnO_4^- + nMnO_2 + 2H_2O \rightarrow (4+n)MnO_2 + 3O_2 + 4OH^-$$

Lumina catalizează descompunerea permanganatului și de aceea soluțiile de permanganat se păstrează în sticle de culoare închisă. Acțiunea luminii se manifestă puternic în cazul soluțiilor diluate (sub 0,02 mol-echiv/L) care trebuie preparate din cele concentrate cu puțin timp înainte de utilizare. Substanțele organice reducătoare aflate ca impurități reduc permanganatul la bioxid de mangan și de aceea vasele în care se păstrează soluția trebuie spălate cu amestec cromic. Creșterea temperaturii influențează negativ stabilitatea soluțiilor de permanganat și de aceea păstrarea lor se face la temperatură obișnuită, departe de surse de căldură.

Lucrarea de laborator nr.4

Prepararea și standardizarea soluției de permanganat de potasiu

I. Modul de preparare a soluției de $KMnO_4$

Soluția concentrată de permanganat de potasiu se poate prepara prin cântărire directă și dizolvare în apă distilată. După dizolvare, soluția se lasă în repaus 1-2 săptămâni pentru stabilizare, interval în care apare MnO_2 ca rezultat al acțiunii diferiților factori (impurități în apă, diferiți reducători, microorganisme etc.). MnO_2 se separă prin decantare. Este indicat ca soluția de permanganat de potasiu să fie păstrată în sticle de culoare închisă și bine astupate.

Prepararea unui litru de soluție de permanganat de potasiu cu concentrația ~ 0,05 mol-echiv/L din soluție concentrată de $KMnO_4$ (0,25 mol-echiv/L):

a) Se măsoară cu cilindrul gradat 200 mL de soluție de permanganat de potasiu și se toarnă într-o sticlă de culoare închisă de un litru.
b) Se adăugă 800 mL de apă distilată (măsurată cu un cilindru gradat sau cu un pahar gradat) în vasul unde s-a plasat soluția de $KMnO_4$. Amestecul obținut se omogenizează.

II. Prepararea soluției standard primar de acid oxalic

Pentru a standardiza soluția de permanganat de potasiu, este necesar să se pregătească soluția standard primar de acid oxalic.

Sunt două metode de preparare a soluției standard primar de acid oxalic: din titrsol sau prin cântărirea unei mase de acid oxalic dihidrat și dizolvarea ei într-un balon cotat.

Ecuația reacției dintre acidul oxalic și permanganatul de potasiu este:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow 2CO_2$$

Problemă: De calculat câte grame de acid oxalic dihidrat ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) trebuie să fie cântărite la balanța analitică pentru a prepara 100 mL de soluție cu $C(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)$=0,0500 mol-echiv/L.

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = C(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4) \cdot M(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{sol}$$

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0{,}0500 \text{ mol-echiv/L} \cdot 63{,}033 \text{ g/mol-echiv} \cdot 0{,}1 \text{ L} = 0{,}3152 \text{ g}$$

1. Se cântărește la balanța analitică fiola goală. Rezultatul se introduce în caietul de laborator.
2. Se trece proba de acid oxalic dihidrat cântărită la balanța tehnică cu masa ~0,32 g în fiola de cântărire.
3. Se cântărește la balanța analitică fiola cu proba de acid oxalic dihidrat. Rezultatul se introduce în caietul de laborator.
4. Se trece cantitativ conținutul fiolei într-un balon cotat de 100 mL cu ajutorul unei pâlnii. Fiola și pâlnia se spală de 3-4 ori cu apă distilată, pentru a trece în balonul cotat toate cristalele care pot rămâne. Se adaugă circa 3/4 de apă distilată din volumul balonului cotat și se solubilizează proba. După dizolvarea tuturor cristalelor de acid oxalic nivelul soluției se aduce cu apă distilată până la semn.

Soluția obținută se omogenizează bine și se utilizează la standardizarea soluției de permanganat de potasiu.

Exemplu: la cântărirea fiolei goale s-a obținut rezultatul m(fiolei)=10,2528 g, iar după ce s-a adăugat proba de acid oxalic dihidrat masa ei a crescut până la m(fiolei+$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)=10,5683 g. Se calculează masa acidului oxalic dihidrat cântărit.

m($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)=m(fiolei+$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) – m(fiolei) = 10,5683 – 10,2528 = 0,3155 g

Concentrația molară a echivalentului soluției de acid oxalic este:

$$C\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{sol}}$$

$$C\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = \frac{0{,}3155\ (g)}{63{,}033(\,^{g}/_{mol-echiv}) \cdot 0{,}1\ L} = 0{,}0501\ \,^{mol-echiv}/_{L}$$

III. Standardizarea soluției de permanganat de potasiu

1. Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de permanganat de potasiu, după care se aduce la nivelul zero (soluția este colorată intens și de aceea nivelul zero este considerat nivelul superior al soluției).
2. În balonul de titrare se ia o parte alicotă de soluție de acid oxalic (10 mL) și se adaugă cu cilindrul gradat 10-15 mL de soluție de acid sulfuric (2N). Pentru a mări viteza reacției, amestecul obținut se plasează pe reșoul electric și se încălzește până la temperatura 60-70° (nu se admite de fiert soluția, deoarece acidul oxalic se poate descompune conform reacției $H_2C_2O_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$, ceea ce va duce la obținerea unor valori eronate ale concentrației).
3. Soluția fierbinte de acid oxalic se titrează cu soluție de permanganat de potasiu. La început se adaugă una sau două picături de titrant ($KMnO_4$) și se omogenizează bine până când soluția devine incoloră. După aceasta se adaugă porțiuni mici de titrant (0,5-1mL) și amestecul se omogenizează încontinuu. Punctul de echivalență se atinge atunci când soluția capătă culoare roz-zmeurie și este stabilă cel puțin 30 de secunde, în caz contrar se mai adaugă titrant.
4. Se repetă punctul 2 și 3, adăugând câte una-două picături de titrant

în regiunea saltului de titrare. Se notează în caietul de laborator volumele soluției de titrant.

5. Se calculează concentrația molară a echivalentului soluției de permanganat de potasiu.

$$C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\right)\cdot V(H_2C_2O_4)}{\overline{V}(KMnO_4)}$$

Problema practică nr. 5

Determinarea permanganatometrică a peroxidului de hidrogen

Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de permanganat de potasiu, după care se aduce la nivelul zero. Soluția-problemă ce conține peroxid de hidrogen se trece cantitativ în balonul cotat și se aduce cu apă distilată până la semn. În balonul de titrare se ia o parte alicotă de soluție-problemă (10 mL) și se adaugă cu cilindrul gradat 10-15 mL de soluție de acid sulfuric (2N). Titrarea începe cu adăugarea a câte un mililitru de soluție de permanganat de potasiu, omogenizând încontinuu. Punctul de echivalență se atinge atunci când soluția capătă culoare roz-zmeurie și este stabilă cel puțin 30 de secunde, în caz contrar se mai adaugă titrant.

$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$H_2O_2 - 2\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H^+$

$C(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) = C(1/2H_2O_2) \cdot V(H_2O_2)$

$$C\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right) = \frac{C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\cdot\overline{V}(KMnO_4)}{V(H_2O_2)}$$

$m(H_2O_2) = C(½H_2O_2)\cdot M(½H_2O_2)\cdot V_{sol}$

1 ml de soluție de permanganat de potasiu 0,1 mol/l corespunde la 0,001701g H_2O_2, care în preparatul medicinal trebuie să fie cel puțin 2,7 % și cel mult 3,3 %.

Problema practică nr.6

Determinarea permanganatometrică a nitriților

Metoda de determinare a nitriților se bazează pe oxidarea anionului de nitrit la nitrat de către soluția de $KMnO_4$ de concentrație cunoscută. La baza metodei stă reacția:

$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + 2H^+$

Deoarece nitriții sunt descompuși de acidul sulfuric, iar acidul azotos rezultat este oxidat parțial de oxigen, iar altă parte se descompune, încât o parte din gazele rezultate se poate pierde, titrarea nu se execută direct, ci se practică o determinare indirectă.

$2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$

$HNO_2 + ½O_2 = HNO_3$

$2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$

Soluția-problemă primită de la profesor ce conține nitrit de sodiu se trece cantitativ în balonul cotat și se adaugă apă distilată până la semn. Se spală biureta cu apă distilată și se umple cu soluție de nitrit. (**Atenție!!!** Partea de jos a biuretei trebuie să fie asamblată cu un capilar care are lungimea de 10-12 cm cu scopul de a preîntâmpina oxidarea ionilor de nitrit cu oxigenul din aer în procesul de titrare. La titrare capilarul trebuie să fie introdus în soluția de permanganat de potasiu și omogenizat încontinuu cu o baghetă din sticlă.) În balonul de titrare cu pipeta cotată se ia o parte alicotă de soluție standard de permanganat de potasiu (10 mL) și la ea se adaugă 10-15 mL de acid sulfuric (2N). Amestecul obținut se plasează pe reșoul electric și se încălzește până la temperatura 60-70°. Soluția fierbinte se titrează cu soluție de nitrit adăugându-se porțiuni mici de soluție de nitrit și omogenizând încontinuu cu bagheta de sticlă. Punctul de echivalență se atinge atunci când de la 0,1 mL de titrant soluția devine incoloră.

$C(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) = C(1/2NO_2^-) \cdot V(NO_2^-)$

$$C\left(\frac{1}{2}NO_2^-\right) = \frac{C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot V(KMnO_4)}{V(NO_2^-)}$$

$m(NO_2^-) = C(½NO_2^-) \cdot M(½NO_2^-) \cdot V_{sol}$ $M(½NO_2^-) = 23$ g/mol-echiv

1.4.2. Dicromatometria

Dicromatometria este o metodă redoximetrică ce folosește acțiunea oxidantă a dicromatului de potasiu în mediu acid. Dicromatul de potasiu este un agent de oxidare mai slab decât permanganatul de potasiu în mediu acid. Soluția de dicromat de potasiu prezintă următoarele avantaje: este un standard primar, este stabilă la lumină, este stabilă față de diverși compuși organici și față de clor.

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^o = 1{,}33$ V

La pH> 2 reacția decurge cu viteză mică de la stânga la dreapta, iar în mediu alcalin are loc mai ușor reacția de la drepta spre stânga și din acest motiv titrările se efectuează la pH=0-2. Punctul de echivalență poate fi indicat cu ajutorul indicatorilor redox: difenilamina, acidul N-fenilantranilic, benzidina, naftidina etc.

Principalul dezavantaj al utilizării bicromatului de potasiu în volumetrie constă în faptul că atât reactantul ($Cr_2O_7^{2-}$), cât și produsul de reacție (Cr^{3+}) au culori intense: portocaliu și, respectiv, verde.

Problema practică nr.7

Determinarea conținutului de fier prin metoda dicromatometrică

I. Prepararea unei soluții de dicromat de potasiu cu concentrație exactă

Se recomandă prepararea soluției de dicromat de potasiu cu $T(K_2Cr_2O_7/Fe)=0{,}0025$ g/mL.

$$T\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{Fe}\right)=\frac{C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot M(Fe)}{1000} \qquad C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=\frac{m(K_2Cr_2O_7)\cdot 1000}{M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot V}$$

de unde, pentru V=100 mL

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{T\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{Fe}\right)\cdot M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)\cdot 100}{M(Fe)}$$

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{0{,}0025\left(^g/_{mL}\right)\cdot 49{,}03\left(^g/_{mol-echiv}\right)\cdot 100}{55{,}85\left(^g/_{mol}\right)} = 0{,}2195\ g$$

Dicromatul de potasiu recristalizat în prealabil și uscat la 150°C se cântărește exact într-o fiolă cu o balanță analitică și se trece cantitativ în balonul cotat, se dizolvă, se aduce cu apă distilată până la cotă și se omogenizează prin agitare.

II. Determinarea conținutului de fier prin metoda dicromatometrică

Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de dicromat de potasiu, după care se aduce la nivelul zero. Soluția-problemă primită ce conține ioni de Fe^{2+} se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL, se aduce cu apă distilată până la semn și se omogenizează. În balonul de titrare se ia o parte alicotă (10 mL) de soluție de analizat, se adaugă 10 mL de soluție de acid sulfuric (1 : 5), 5 mL de acid fosforic (85%) și 1-2 picături de difenilamină. Soluția pentru titrare se diluează considerabil cu apă distilată (până la 250-300 mL), pentru a reduce influența culorii verzi a ionilor de Cr^{3+} asupra exactității fixării punctului de echivalență. Titrarea începe prin adăugarea a câte un mililitru de soluție de dicromat de potasiu. Punctul de echivalență se stabilește în momentul când soluția își schimbă culoarea în albastru în prezența difenilaminei de la una-două picături de titrant. Se notează volumul soluției din biuretă. Această operație se repetă încă de două-trei ori și se calculează volumul mediu de soluție de $K_2Cr_2O_7$ consumat.

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$$

După legea echivalenților se determină concentrația necunoscută a ionilor de Fe^{2+}.

$$C(1/6\ K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) = C(Fe^{2+}) \cdot V(Fe^{2+})$$

$$\mathbf{C(Fe^{2+}) = \frac{C(\frac{1}{5}K_2Cr_2O_7) \cdot \overline{V}(K_2Cr_2O_7)}{V(Fe^{2+})}}$$

$$m(Fe) = C(Fe^{2+}) \cdot M(Fe) \cdot V_{sol}$$

1.4.3. Iodometria

Iodometria cuprinde metode bazate pe reacția dintre un oxidant și I^-, în urma căreia rezultă iod în cantitate echivalentă cu oxidantul, care este titrat cu soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație determinată. În iodometrie se folosește în calitate de indicator amidonul. În prezența iodului amidonul formează complexul de incluziune de culoare albastră, iar în absența sa – complexul incolor. Acest indicator este foarte sensibil, în prezența sa fiind posibilă titrarea soluțiilor până la 10^{-3} mol-echiv/L (cu eroare de 1%).

Lucrarea de laborator nr. 5

Prepararea și standardizarea soluției de tiosulfat de sodiu

Stabilirea titrului soluției de iod cu o soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută se bazează pe reacția: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

I. Prepararea soluției standard secundar de tiosulfat de sodiu

Soluția de tiosulfat de sodiu este un standard secundar. Se prepară din cristalohidratul $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sau prin diluția soluției mai concentrate.

Problemă: De calculat masa de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ necesară pentru a prepara 500 mL de soluție cu $C(Na_2S_2O_3)$~0,05 mol/L .

$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=C(Na_2S_2O_3) \cdot M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot V_{sol}$

$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0,05$ mol/L $\cdot$ 248 g/mol $\cdot$ 0,5 L = 0,62 g

Se cântărește la balanța tehnică cantitatea de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ~0,62 g și se dizolvă proba în 500 mL de apă distilată. Aceste soluții sunt instabile. Factorii care determină instabilitatea soluției sunt: CO_2, O_2 și microorganismele.

CO_2 dizolvat în apă descompune tiosulfatul conform reacției:

$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$, iar sulfitul acid format ar consuma mai mult iod (creștere aparentă a titrului exprimat în tiosulfat).

$NaHSO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + 2HI$

Oxigenul din aer oxidează parțial tiosulfatul conform reacției:

$Na_2S_2O_3 + ½O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + S$ și prin aceasta scade concentrația în tiosulfat.

Prezența unor microorganisme duce de asemenea la descompunerea soluției de tiosulfat, micșorându-i titrul. Soluțiile de tiosulfat de sodiu se păstrează în vase întunecate.

II. Prepararea soluției standard primar de dicromat de potasiu

Titrul soluției de tiosulfat se poate stabili cu ajutorul unor substanțe etalon cu acțiune oxidantă asupra iodurilor, de exemplu $K_2Cr_2O_7$ chimic pur, uscat în prealabil la 120-130°C. Soluțiile preparate sunt foarte stabile.

Problemă: De calculat ce masă de dicromat de potasiu trebuie cântărită la balanța analitică pentru a prepara 100 mL de soluție cu $C(1/6K_2Cr_2O_7)$=0,0500 mol-echiv/L.

$m(K_2Cr_2O_7)=C(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V_{sol}$

$m(K_2Cr_2O_7)$= 0,0500 mol-echiv/L · 49,03 g/mol-echiv · 0,1L =0,2452 g

Se cântărește la balanța analitică o probă de dicromat de potasiu și se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL. Se dizolvă proba și se aduce cu apă distilată până la cotă, apoi se omogenizează. Se recalculează concentrația soluției preparate, ținând cont de masa probei cântărite.

$$C(\tfrac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(\tfrac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V_{sol}}$$

III. Standardizarea soluției de tiosulfat de sodiu

1) Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de tiosulfat de sodiu, după care se aduce la nivelul zero.
2) În balonul de titrare se ia o parte alicotă de soluție standard primar de dicromat de potasiu, se adaugă 10-15 mL de soluție de acid sulfuric (2N) și 7-10 mL de soluție de iodură de potasiu cu ω(KI)=20%.
3) Amestecul obținut se acoperă cu o sticlă de ceas și se pune la întuneric pentru desfășurarea reacției.
4) După 5 min. sticla de ceas se spală atent cu apă distilată, colectând apele de spălare în balonul de titrare, și se mai adaugă 70-100 mL de apă distilată.
5) Titrarea începe prin adăugarea soluției de tiosulfat de sodiu până în momentul când soluția devine de culoarea galben-pală (culoarea paiului).

6) Se adaugă la amestecul titrat 5 mL de soluție de pap de amidon (ω=0,5%).
7) Se continuă titrarea până la dispariția coloraței albastre.
8) Se notează volumul soluției citit de pe biuretă.
9) Se repetă operația de titrare de două-trei ori.
10) Se determină concentrația soluției de tiosulfat de sodiu.

$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3I_2 + 7H_2O$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$

$\upsilon(1/6K_2Cr_2O_7) = \upsilon(1/2I_2) = \upsilon(Na_2S_2O_3)$

$C(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}$$

Problema practică nr.8

Determinarea conținutului de peroxid de hidrogen prin metoda iodometrică

Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de tiosulfat de sodiu, după care se aduce la nivelul zero. Soluția-problemă ce conține peroxid de hidrogen se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL, se aduce cu apă distilată până la semn și se omogenizează. În balonul conic Erlenmayer se ia o parte alicotă de soluție-problemă (10 mL), 10 mL de soluție de acid sulfuric (2N), 10 ml de soluție de iodură de potasiu. Balonul se acoperă și se lasă la întuneric pentru terminarea reacției. După 5-10 min. conținutul balonului se titrează cu o soluție standardizată de $Na_2S_2O_3$ până la o culoare galben-deschis. Se adaugă 5 mL de soluție de amidon și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre. Titrările se repetă de 3-4 ori.

$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + 2H_2O + K_2SO_4$

$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

$2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$

$C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = C(½H_2O_2) \cdot V(H_2O_2)$

$$C\left(\tfrac{1}{2}H_2O_2\right) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O_2)}$$

$m(H_2O_2) = C(½H_2O_2) \cdot M(½H_2O_2) \cdot V_{sol}$

1.4.4. Bromatometria

Bromatometria cuprinde metode de determinare a diverselor substanțe, folosind bromatul ca oxidant. Ionul bromat este un oxidant puternic în mediu acid, reducându-se la Br^-, conform reacției: $BrO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow Br^- + 3H_2O$

Bromatul nu reacționează cu Br^- rezultat atâta timp cât în soluție se găsește reducătorul de determinat. Când acesta a fost consumat, are loc reacția:

$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3\,Br_2 + 3H_2O$

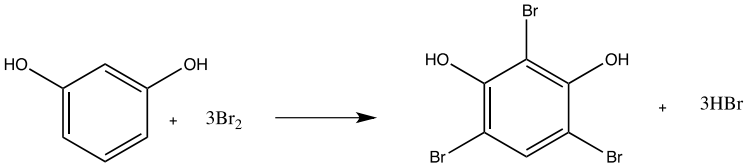
Apariția colorației galbene a soluției poate constitui o modalitate de determinare a punctului de echivalență.

Se prepară soluțiile folosind $KBrO_3$ chimic pur, care este o substanță etalon.

Problema practică nr.9

Determinarea conținutului de rezorcină în preparate medicinale

Rezorcina (1,3-dihidroxibenzen) sub acțiunea Br_2 trece în tribrom rezorcină:



Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de tiosulfat de sodiu, după care se aduce la nivelul zero. Proba ce conține rezorcină cântărită la balanța analitică se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL cu ajutorul unei pâlnii. Fiola și pâlnia se spală de 3-4 ori cu apă distilată, pentru a trece în balonul cotat toate cristalele care pot rămâne. Se adaugă

circa 3/4 de apă distilată din volumul balonului cotat, se solubilizează proba și se aduce cu apă distilată până la semn, apoi se omogenizează. În balonul conic Erlenmayer se ia o parte alicotă de soluție preparată ce conține rezorcină (10 mL), se adaugă 20 mL de soluție de bromat de potasiu C=0,02 mol/L, 20 mL de soluție de bromură de potasiu, 10 mL de soluție de acid sulfuric (ω=50%). Amestecul se agită și se lasă timp de 15 minute. Apoi la acest amestec se adaugă 10 mL de soluție de iodură de potasiu, se agită energic și se lasă la întuneric timp de 10 minute. Se adaugă 2-3 mL de cloroform și iodul eliminat se titrează cu soluție standardizată de tiosulfat de sodiu. Titrările se repetă de 3-4 ori.

$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

$Br_2 + 2KI = I_2 + 2KBr$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$

$$C\left(\frac{1}{6}C_6H_6O_2\right) = \frac{C\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right) \cdot V\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right) - C(Na_2S_2O_3) \cdot \overline{V}(Na_2S_2O_3)}{V(C_6H_6O_2)}$$

$m(C_6H_6O_2) = C(1/6C_6H_6O_2) \cdot M(1/6C_6H_6O_2) \cdot V_{sol}$

$$\omega(C_6H_6O_2) = \frac{m(C_6H_6O_2)}{m_{probei}} \cdot 100\%$$

Activități de evaluare și autoevaluare:

1. Descrieți modalitatea de preparare, păstrare și standardizare a soluției de:

a) permanganat de potasiu; b) tiosulfat de sodiu.

2. Interpretați cerințele înaintate față de reacțiile folosite în titrimetria prin reacții de oxido-reducere.
3. Argumentați prin exemple utilizarea metodelor permanganatometrice, dicromatometrice și iodometrice de analiză. Prezentați avantajele și dezavantajele acestor metode.
4. Indicați modalități de stabilire a sfârșitului reacțiilor folosite în titrimetria redox.
5. Calculați potențialul-redox pentru cazul titrării a:

a) 45 mL de soluție $FeSO_4$ C=0,1mol/L cu soluție de $K_2Cr_2O_7$ T=0,0049 g/mL la pH=0,95;

b) 35 mL de soluție KI C= 0,1 mol/L cu soluție de $K_2Cr_2O_7$ T=0,0049 g/mL la pH=1,6;
c) 40 mL de soluție de $KMnO_4$ C=0,01 mol/L cu soluție de H_2SO_3 C=0,05 mol/L la pH=1;
d) 50 mL de soluție $FeSO_4$ C=0,05 mol/L cu soluție de $KMnO_4$ C=0,01 mol/L la pH=1;
e) 20 mL de $KMnO_4$ C=0,02 mol/L cu soluție de $NaNO_2$ C=0,025 mol/L la pH=2.

6. Determinați concentrația molară a echivalentului, titrul T($KMnO_4$) și T($KMnO_4$/Fe) pentru 600 ml de soluție care conține 2,85 g de $KMnO_4$.
7. Calculați conținutul procentual al H_2O_2 în peroxid, dacă o probă ce conține 2,500 g de peroxid de hidrogen a fost diluată într-un balon cotat cu volumul de 500 mL. La titrarea a 25 mL de astfel de soluție se consumă 18,72 mL $KMnO_4$ cu C=0,1000 mol-echiv/L.
8. Determinați conținutul procentual de Ca^{2+} în proba de gluconat de calciu ($C_{12}H_{22}CaO_{14} \cdot H_2O$) analizată prin metoda permanganatometrică în mediu puternic acid, dacă la titrare s-au consumat 11,3 mL de soluție $KMnO_4$ C=0,0996 mol-echiv/L.
9. Determinați conținutul procentual de alcool, dacă o probă cu masa 0,1254 g de alcool etilic a fost diluată și adusă la cotă într-un balon cotat cu volumul 100 mL. Un volum de 10 mL din această soluție s-a tratat în mediu puternic acid cu 16,1 mL de soluție $K_2Cr_2O_7$ C=0,0970 mol-echiv/L. Excesul de $K_2Cr_2O_7$ s-a titrat cu 5,2 mL de soluție $FeSO_4$ C=0,0956 mol/L.
10. Determinați partea de masă a H_2O_2 în soluția inițială, dacă la soluția acidulată de peroxid de hidrogen s-a adăugat un exces de soluție de iodură de potasiu și câteva picături ale unei sări de molibden în calitate de catalizator. La titrarea iodului eliminat s-a consumat 22,40 mL de soluție $Na_2S_2O_3$ C=0,1010 mol/L.
11. Calculați conținutul procentual al fenolului în proba cu masa 5,5322 g de fenol tenhic care a fost dizolvată într-un balon cotat de 500 mL. O parte alicotă 10 mL de această soluție s-a tratat cu 50 ml amestec de bromat-bromură C=0,0987 mol-echiv/L. Pentru titrarea bromului eliminat s-au consumat 35,2 mL de tiosulfat de sodiu cu C=0,0528 mol/L.

1.5. Titrimetria prin reacții cu formare de compuși coordinativi

Obiective:

- să evalueze modalitatea de efectuare a operației de titrare complexonometrică și de alegere a indicatorului potrivit;
- să efectueze o operație de titrare având la bază o reacție cu formare de compuși coordinativi;
- să estimeze rolul metodei complexonometrice la determinarea unor specii în produse farmaceutice.

Metodele de analiză titrimetrică care se bazează pe reacții de formare de compuși coordinativi constituie titrimetria complexonometrică. Formarea compușilor coordinativi având la bază efectul de chelatizare, ceea ce determină o stabilitate ridicată a complecșilor, se utilizează pentru scopuri analitice. Determinările complexonometrice se bazează pe formarea de complecși stabili și solubili în mediu apos. Liganzii cei mai utilizați ca titranți sunt acizii aminopolicarboxilici, ale căror proprietăți de coordinare sunt datorate grupărilor metilencarboxilice $-CH_2-COOH$ și atomilor de azot aminic. Acești liganzi sunt numiți complexoni. Complexonul III este sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic (Na_2EDTA) (notat Na_2H_2Y sau H_2Y^{2-}). Este complexonul cu cea mai largă utilizare în practica analitică și este întâlnit sub diferite denumiri comerciale: versen, chelaton, trilon B etc. Utilizarea ca titrant a complexonului III a permis elaborarea unor metode de determinare a majorității ionilor metalici. În funcție de natura cationului și de condițiile experimentale specifice, titrarea complexonometrică a cationilor se poate efectua prin metode directe, metode prin substituție și metode indirecte. Complexonul III reacționează cu metalele divalente și trivalente în raport de 1 ion metal : 1 ligand, conform reacțiilor:

$H_2Y^{2-} + M^{2+} \leftrightarrows MY^{2-} + 2H^+$

$H_2Y^{2-} + M^{3+} \leftrightarrows MY^{-} + 2H^+$

Deoarece în urma reacției de complexare se pun în libertate ioni de hidrogen (crește aciditatea mediului, scade pH-ul), pentru a preveni influența pH-lui asupra stabilității complexonaților, titrările complexonometrice se efectuează în soluții tampon de pH, la pH-ul la care stabilitatea complexonatului este maximă. Pentru evidențierea vizuală a punctului de echivalență în titrările complexonometrice se utilizează indicatori metalocromici și indicatori redox. Intervalul de viraj al indicatorului complexonometric

trebuie să fie cuprins între limitele de pM corespunzătoare la (100-e)% și (100+e)% reactiv adăugat (Anexa 3).

Lucrarea de laborator nr. 6

Prepararea și standardizarea unei soluții de Trilon B

Prepararea soluției de Trilon B din titrsol

În practică soluțiile standard primar pot fi preparate din probe *titrsol*, care reprezintă niște fiole de sticlă sudate ce conțin anumite cantități de substanță în stare solidă sau în soluție. De regulă, titrsolul conține 0,1000 mol-echivalenți de substanță respectivă, fapt ce este indicat pe fiolă. La prepararea soluției conținutul fiolei se trece cantitativ în balonul cotat, se dizolvă și apoi nivelul volumului soluției se aduce la cotă. Soluția se agită pentru omogenizarea substanței dizolvate în tot volumul ei.

Prepararea soluției de Trilon B din probe cântărite

Pentru preapararea soluției se utilizează complexonul III ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$).

$M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)=372,24$ g/mol

Problemă: De calculat ce masă de Trilon B trebuie cântărită la balanța tehnică pentru a prepara 500 mL de soluție cu C=0,025 mol/L.

$m(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = C(Na_2H_2Y) \cdot M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V_{sol}$

$m(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = 0,025$ mol/L $\cdot$ 372,24 g/mol $\cdot$ 0,5 L= 4,653 g

Se cântăresc 4,653 g $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ la balanța tehnică, se dizolvă în 500 mL de apă distilată și se omogenizează.

I. Standardizarea soluției de Trilon B

Pentru standardizarea soluției de complexon III se utilizează soluția standard primar de sulfat de magneziu.

Problemă: De calculat ce masă de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ trebuie cântărită la balanța analitică pentru a prepara 100 mL de soluție cu C=0,025 mol/L.

$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)=C(MgSO_4) \cdot M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{sol}$

$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)= 0,025$ mol/L $\cdot$ 246,475 g/mol $\cdot$ 0,1 L= 0,6162 g

Sulfatul de magneziu heptahidrat recristalizat în prealabil se cântărește exact într-o fiolă cu o balanță analitică și se trece cantitativ în balonul cotat, se dizolvă, se aduce cu apă distilată până la cotă și se omogenizează.

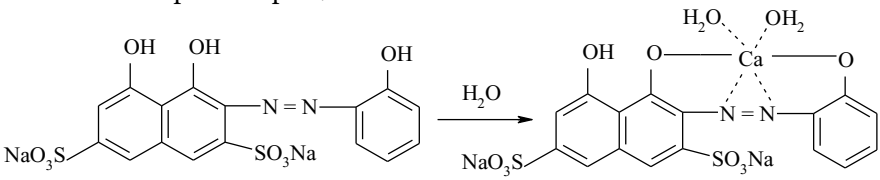
Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de Trilon B, după care se aduce la nivelul zero. În balonul Erlenmayer cu capacitatea de 250 mL se trece cu pipeta cotată o parte alicotă (10mL) de soluție standard de sulfat de magneziu, se adaugă cu cilindrul 5 mL de soluție tampon amoniacală și 0,03 g de indicator (negru de Eriocrom). Soluția se titrează până la virajul culorii indicatorului de la roșul vinului la albastru, iar operația se repetă de 3-4 ori. Se notează volumul consumat de complexon în caietul de laborator. Se calculează concentrația molară a complexonului III aplicând formula de calcul:

$$C(H_2Y^{2-}) = \frac{C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(H_2Y^{2-})}$$

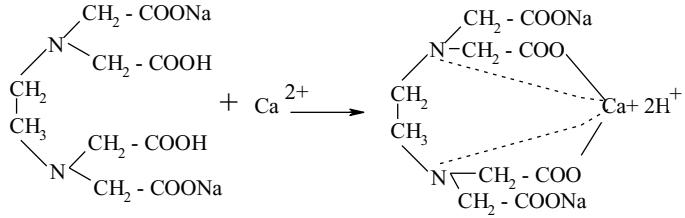
Problema practică nr. 10

a) Determinarea conținutului de calciu complexonometric

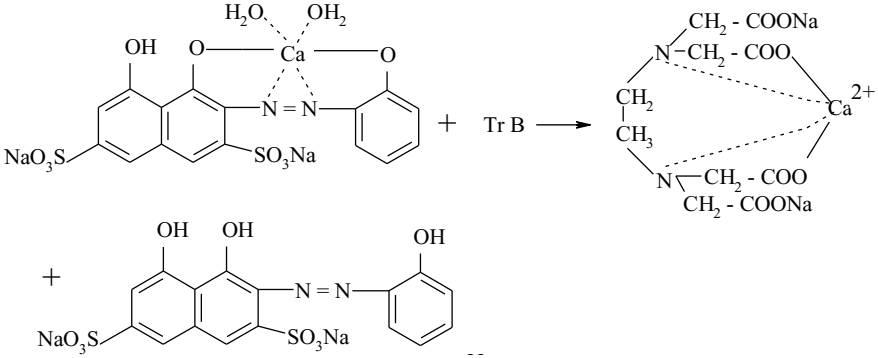
Preparatul medicinal Calcii chloridum ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) se găsește sub formă de cristale incolore higroscopice, bine solubile în apă. Este un preparat antialergic și hemostatic. Determinarea cantitativă a clorurii de calciu se face prin metoda complexonometrică. Indicatorul Eriocrom T în prezența soluției tampon amoniacale (pH 10-12) formează cu ionul de calciu un compus complex, colorat în roz.



La titrarea cu Trilon B în reacție intră mai întâi ionii de calciu din soluție:



Apoi Trilonul B leagă ionul de calciu din complexul calciu – indicator. De aceea în punctul de echivalență soluția capătă culoarea indicatorului liber (albastru-violet).



Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de Trilon B, după care se aduce la nivelul zero. Soluția-problemă ce conține ioni de calciu se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL, se aduce cu apă distilată până la semn și se omogenizează. Se măsoară cu pipeta o parte alicotă (10 mL) de soluție-problemă, se trece în balonul pentru titrare, se adaugă 5 mL de soluție tampon amoniacală ($NH_4OH + NH_4Cl$) și 0,03 g de indicator. Soluția se titrează cu complexon III până la virajul culorii de la roșul vinului la albastru. Din mai multe titrări se stabilește volumul mediu de soluție de complexon III consumat la titrarea volumului alicot de soluție-problemă.

$$C(H_2Y^{2-}) \cdot V(H_2Y^{2-}) = C(Ca^{2+}) \cdot V(Ca^{2+})$$

$$\mathbf{C(Ca^{2+}) = \frac{C(H_2Y^{2-}) \cdot \overline{V}(H_2Y^{2-})}{V(Ca^{2+})}}$$

$$m(Ca) = C(Ca^{2+}) \cdot M(Ca) \cdot V_{sol}$$

b) Determinarea durității totale a apei

Duritatea, una dintre cele mai importante caracteristici ale apei, este redată de cantitatea totală de săruri de calciu și magneziu care se găsesc în apă. Volumul de complexon consumat la titrarea unei probe de apă în prezența indicatorului Eriocrom T în soluție tampon amoniacală corespunde cantității totale din ambii cationi (Ca^{2+} și Mg^{2+}), astfel încât acest principiu stă la baza determinării complexonometrice a durității totale a apei. Reacțiile care au loc la titrare sunt:

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MgY^{2-} + 2H^+$

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows CaY^{2-} + 2H^+$

Într-un balon de titrare se introduc 50 mL de apă din proba luată pentru analiză, se adaugă 5 mL de soluție tampon amoniacală și 0,1 g de indicator solid. Se titrează cu o soluție de 0,0250 mol/l de complexon III până la culoarea albastră.

Problemă: Pentru titrarea a 50 mL de apă de robinet se consumă 7,25 mL de Trilon B cu C=0,0250 mol/L. De calculat duritatea totală a apei.

Duritatea totală a apei exprimată în milimoli echivalenți de calciu și magneziu pe litru ($f_{echiv} = 1/2$) poate fi calculată folosind formula:

$$D = \frac{C(H_2Y^{2-}) \cdot 2 \cdot \bar{V}(H_2Y^{2-})}{V(H_2O)} \cdot 1000 \qquad \text{[mmoli-echiv/L]}$$

$$D = \frac{0{,}025\left(\text{mol}/\text{L}\right) \cdot 2 \cdot 7{,}25(\text{mL})}{50(\text{mL})} \cdot 1000 = 7{,}25 \text{ mmoli} - \text{echiv/L}$$

<u>*Activități de evaluare și autoevaluare:*</u>

1. Interpretați cerințele înaintate față de reacțiile folosite în titrimetria prin reacții cu formare de compuși coordinativi.
2. Argumentați prin exemple utilizarea metodei complexonometrice de analiză. Descrieți avantajele și dezavantajele acestei metode.
3. Calculați partea de masă a magneziului în preparat. O probă cântărită de sulfat de magneziu cu masa 1,1256 g a fost dizolvată într-un balon cotat cu volumul 200 mL. La 20 mL de astfel de soluție s-a adăugat 25 mL de soluție de Trilon B cu C=0,0124 mol/L. La titrarea excesului de Trilon B s-au consumat 9,05 mL de soluție de sulfat de zinc cu C=0,0102 mol/L.
4. Determinați conținutul procentual de Ca^{2+} în proba de gluconat de calciu ($C_{12}H_{22}CaO_{14} \cdot H_2O$) analizată complexonometric, dacă la titrarea probei cu masa 1,0520 g la titrare s-au consumat 11,3 mL de soluție de Trilon B cu C=0,0996 mol/L.
5. Calculați duritatea apei în: a) mmol-echiv/L; b) grade germane; c) grade franceze. La titrarea a 50 ml de apă pentru determinarea

durității totale s-au consumat 6,35 ml de soluție de Trilon B cu C_M=0,0150 M.

6. Calculați conținutul (mg/L) sulfaților în proba de apă. Pentru determinarea conținutului de ioni sulfat în apa minerală, la 150 mL de apă s-au adăugat 25 mL de soluție de clorură de bariu cu C_M=0,1115 M. La precipitatul obținut s-a adăugat un amestec de soluție tampon amoniacală și complexonat de magneziu. Soluția obținută s-a titrat cu 14 mL de soluție de Trilon B cu C=0,0124 M.
7. Calculați concentrația molară a echivalentului ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+} ce determină duritatea totală a apei, dacă la titrarea unei probe de apă cu volumul 20 mL s-au consumat 19,2 mL de soluție de Trilon B cu C=0,0500 mol/L în prezență de negru de Eriocrom și soluție tampon amoniacală. La același volum de apă s-au adăugat 20 mL de soluție de NaOH și 20 mL de soluție de Trilon B cu aceeași concentrație, iar excesul de complexon s-a titrat cu 12,15 mL de soluție de clorură de calciu cu C= 0,0485 mol/L.

1.6. Titrimetria prin reacții cu formare de combinații greu solubile

Obiective:

- să indice modalități de stabilire a punctului de echivalență în metoda titrimetrică de precipitare;
- să efectueze o operație de titrare având la bază o reacție cu formare de combinație greu solubilă;
- să estimeze rolul titrimetriei de precipitare la determinări a speciilor prezente în diferite sisteme farmaceutice.

Metodele titrimetrice bazate pe reacții cu formare de precipitate permit determinarea unei anumite substanțe prin titrare cu o soluție de concentrație cunoscută a unui reactiv de titrare adecvat.Trebuie îndeplinite o serie de condiții pentru ca metoda să fie aplicabilă:

- reacția trebuie să fie destul de rapidă și în același timp completă;
- reacția nu trebuie să se complice prin efecte de coprecipitare;
- în soluție trebuie să existe variații detectabile în jurul punctului de echivalență;
- să se poată utiliza un indicator adecvat (Anexa 5).

Problema practică nr.11

Determinarea clorurilor prin metoda Mohr

I. Prepararea soluției titrante de nitrat de argint

Soluțiile de nitrat de argint se folosesc pentru titrarea anionilor, în metodele titrimetrice bazate pe reacții cu formare de precipitate. Nitratul de argint comercial nu întrunește în general condițiile unei substanțe titrimetrice, întrucât conține unele impurități (argint metalic, substanțe organice etc.). Din acest motiv substanța trebuie purificată.

Problemă: De calculat masa nitratului de argint necesar pentru a prepara o soluție cu V=500 mL și $C(AgNO_3)$ ~0,1 mol/L.

$m(AgNO_3) = C(AgNO_3) \cdot M(AgNO_3) \cdot V_{sol}$

$m(AgNO_3)$ =0,1 mol/L · 170 g/mol · 0,5 L = 8,5 g

Se cântăresc la balanța tehnică 8,5 grame de nitrat de argint și se solubilizează în 500 mL de soluție de apă distilată.

II. Prepararea soluției standard de clorură de sodiu

Se calculează masa de clorură de sodiu necesară pentru a pregăti 100 mL de soluție standard cu C(NaCl)=0,1000 mol/L.

$m(NaCl)=C(NaCl) \cdot C(NaCl) \cdot V_{sol}$

m(NaCl)= 0,1000 mol/L · 58,5 g/mol · 0,1 L = 0,0585 g

Se cântărește la balanța analitică o probă de clorură de sodiu cu masa 0,0585 g, se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 mL, se dizolvă și se aduce cu apă distilată până la cotă și se omogenizează.

III. Standardizarea soluției de nitrat de argint

Se spală biureta cu apă distilată și se clătește cu soluție de nitrat de argint, după care se aduce la nivelul zero. În balonul conic Erlenmayer se ia o parte alicotă de soluție standard primar de clorură de sodiu (10 mL), se adaugă 0,5-1 mL de soluție de cromat de potasiu de 5% (indicator pentru fixarea punctului de echivalență) și se începe titrarea. Punctul de echivalență se stabilește în momentul când se colorează în brun-cărămiziu în urma precipitării cromatului de argint. Operația se repetă, notându-se volumul nitratului de argint consumat la titratrea probei de clorură de sodiu.

Atenție!!! Soluția nu trebuie să fie acidă, întrucât în acest caz precipitatul Ag_2CrO_4 format cu excesul de $AgNO_3$ s-ar dizolva; de asemenea, soluția nu trebuie să fie prea bazică, deoarece în acest caz ar precipita Ag_2O. Din aceste motive se lucrează la valori de pH cuprinse între 6 și 10.

$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$

$C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) = C(NaCl) \cdot V(NaCl)$

$$C(AgNO_3) = \frac{C(NaCl) \cdot V(NaCl)}{\overline{V}(AgNO_3)}$$

Determinarea cantitativă a clorurilor se realizează prin metoda Mohr, folosind ca indicator $K_2Cr_2O_7$, și este utilizată pentru analiza NaCl, KCl și NaCl din soluția perfuzabilă de NaCl. De asemenea, această metodă se aplică la determinarea cantitativă a bromurilor (KBr, NaBr, $CaBr_2$, $SrBr_2$ etc.).

IV. Determinarea clorurilor prin metoda Mohr

În balonul conic Erlenmayer se ia o parte alicotă de soluție-problemă ce conține ioni de clorură (10 mL), se adaugă 0,5-1 mL de soluție de cromat de potasiu de 5% (indicator pentru fixarea punctului de echivalență) și se începe titrarea. Punctul de echivalență se stabilește în momentul când se colorează în brun-cărămiziu ca rezultat al precipitării cromatului de argint. Operația se repetă de două-trei ori, notându-se volumul nitratului de argint consumat la titrarea probei analizate.

$AgNO_3 + Cl^- = AgCl\downarrow + NO_3^-$

$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$

$C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) = C(Cl^-) \cdot V(Cl^-)$

$$C(Cl^-) = \frac{C(AgNO_3) \cdot \overline{V}(AgNO_3)}{V(Cl^-)}$$

$m(Cl^-) = C(Cl^-) \cdot M(Cl) \cdot V_{sol}$

<u>*Activități de evaluare și autoevaluare:*</u>

1. Interpretați cerințele înaintate față de reacțiile folosite în titrimetria prin reacții cu formare de combinații greu solubile.

2. Calculați titrul, factorul de normalitate și titrul exprimat în iodură pentru soluția de nitrat de argint, dacă o cantitate de 0,1170 g de clorură de sodiu uscată până la masă constantă se titrează, după dizolvare, cu 10,3 mL de soluție $AgNO_3$ în prezență de fluoresceină la pH=6-10 .
3. Determinați conținutul procentual de KBr în probă, dacă o probă cântărită cu masa 0,2050 g s-a titrat în prezența cromatului de potasiu cu 9,7 mL $AgNO_3$ C=0,0529 mol/L.
4. Calculați conținutul procentual de NaCl în probă, dacă o probă cu masa 500 mg se tratează după dizolvare cu 10 mL de soluție $AgNO_3$ C=0,1755 mol/L. Excesul de $AgNO_3$ se titrează cu 14,2 mL de soluție KSCN C=0,1006 mol/L.

II. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Obiective:

- să relateze despre metodele gravimetrice de analiză;
- să descrie etapele și operațiile unei analize gravimetrice;
- să evalueze rezultatele unei analize gravimetrice realizate.

Gravimetria este o metodă clasică a analizei chimice cantitative în care parametrul măsurat, cu ajutorul balanței analitice, este masa unui produs de reacție. În principiu, specia de analizat este transformată într-un compus de compoziție chimică stabilă și cunoscută, care este apoi separat de celelalte componente ale probei și cântărit. Pe baza relației dintre masa probei luată în analiză și masa compusului obținut se calculează concentrația componentului de analizat. Analiza gravimetrică are numeroase aplicații în analiza farmaceutică, atât la determinarea substanțelor anorganice, cât și la determinarea substanțelor organice. Se aplică de asemenea cu bune rezultate la determinarea unor componente din amestecuri de substanțe, din produse naturale etc. Pentru multe substanțe farmaceutice, produse vegetale sau preparate farmaceutice, se impune ca parametru de calitate „pierderea prin uscare", ce stabilește masa compușilor volatili de orice natură, pierdută în anumite condiții de temperatură, presiune și timp. Numeroase substanțe organice se determină gravimetric prin precipitare cu un reactiv adecvat, precipitatul obținut fiind apoi uscat până la masă constantă. De exemplu, determinarea colesterolului se bazează pe proprietatea sa de a forma complecși moleculari de adiție cu digitonina. Complexul obținut se filtrează prin creuzet G_4 și se usucă la 105°C.

Alte aplicații ale gravimetriei în analiza farmaceutică sunt: determinarea pierderilor prin uscare, a reziduului la calcinare și a cenușii (conform Eur. Farm.).

Problema practică nr.12

Determinarea conținutului apei de cristalizare într-o probă de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

Principiul metodei de determinare a apei de cristalizare se bazează pe eliminarea apei de cristalizare prin încălzire la o anumită temperatură, în funcție de natura substanței.

Scopul lucrării este determinarea numărului de molecule de apă de cristalizare, ***n***, din formula cristalohidratului $MgSO_4 \cdot nH_2O$.

1. Aparatură și reactivi
- creuzet de porțelan;
- trepied metalic;
- triunghi de porțelan;
- bec de gaz;
- clește de laborator ;
- exicator;
- balanță analitică sau farmaceutică;
- spatule.

2. Algoritmul de lucru

_ Se calcinează creuzetul gol, pentru îndepărtarea umidității.

_ Se cântărește creuzetul gol; fie $\boldsymbol{m_1}$ masa acestuia.

_ Se introduce în creuzet proba de cristalohidrat (aproximativ 3-5 g).

_ Se cântărește creuzetul cu cristalohidrat; fie $\boldsymbol{m_3}$ masa acestuia.

_ Se calcinează creuzetul cu cristalohidrat până când nu se mai observă evaporarea apei.

_ Se lasă la răcit în exicator.

_ Se cântărește creuzetul împreună cu sarea anhidră obținută; fie $\boldsymbol{m_2}$ masa acestuia.

_ Se prelucrează datele.

Varianta 1

Deshidratarea cristalohidratului are loc după reacția:

$$MgSO_4 \cdot nH_2O(s) \rightarrow MgSO_4(s) + nH_2O(g)$$

Masa de cristalohidrat se obține din diferența $\mathbf{m_3}$-$\mathbf{m_1}$;
masa de sare anhidră se obține din diferența $\mathbf{m_2}$-$\mathbf{m_1}$;
masa de apă este $\mathbf{m_3}$-$\mathbf{m_2}$.

$$\underset{m_3-m_1}{MgSO_4 \cdot nH_2O(s)} \rightarrow \underset{m_2-m_1}{MgSO_4(s)} + \underset{m_3-m_2}{nH_2O(g)}$$

$$M(MgSO_4 \cdot nH_2O) \qquad M(MgSO_4) \qquad n \cdot M(H_2O)$$

$$M(MgSO_4 \cdot nH_2O) = M(Mg) + M(SO_4) + 18n;$$

$$M(MgSO_4) = M(Mg) + M(SO_4); \; M(H_2O)=18.$$

$$\frac{m_3 - m_1}{M(Mg) + M(SO_4) + 18n} = \frac{m_2 - m_1}{M(Mg) + M(SO_4)} = \frac{m_3 - m_2}{18n}$$

Oricare doi membri ai expresiei se iau în considerare, rezultatul este identic. Fie:

$$\frac{m_2 - m_1}{M(Mg) + M(SO_4)} = \frac{m_3 - m_2}{18n}$$

De unde rezultă ***n***:

$$n = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \cdot \frac{M(Mg) + M(SO_4)}{18}$$

Varianta 2

$$m(MgSO_4 \cdot nH_2O) = m(MgSO_4) \cdot \frac{M(MgSO_4 \cdot nH_2O)}{M(MgSO_4)}$$

$$M(MgSO_4 \cdot nH_2O) = \frac{m(MgSO_4 \cdot nH_2O) \cdot M(MgSO_4)}{m(MgSO_4)}$$

$$n(H_2O) = \frac{M(MgSO_4 \cdot nH_2O) - M(MgSO_4)}{M(H_2O)}$$

Se rotunjește ***n*** la cel mai apropiat număr întreg.

Se scrie formula cristalohidratului.

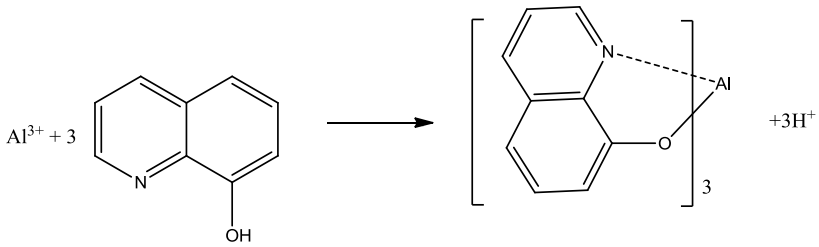
Problema practică nr.13

Determinarea aluminiului cu 8-hidroxichinolină

Oxina (8-hidroxichinolina), C_9H_6NOH, formează cu metalele complecși interni puțin solubili în anumite limite de pH. Astfel, hidrogenul grupării hidroxilice poate fi substituit cu un echivalent de ion metalic (Al, Mg etc.), perechea de electroni ai azotului formând o legătură coordinativă. Elementele Cu, Bi, Cd, Al, Fe(III), Ni, Mn, Co, Zn, Ti se precipită cantitativ din soluții conținând acid acetic și acetat; Mg se precipită din soluții amoniacale. Agentul de precipitare se utilizează sub forma unei soluții alcoolice cu 2÷4% oxină. Oxichinolinații metalici pot fi cântăriți direct după uscare

la cca 100÷150°C. Calcinarea la oxid nu dă întotdeauna rezultate bune, deoarece o parte din metal se volatilizează ca oxină metalică; se poate evita aceasta prin adăugare de acid oxalic sau acid sulfuric, înaintea calcinării.

Cu aluminiu, oxina reacționează formând următorul complex:



Complexul intern format are un produs de solubilitate foarte mic (PS $=10^{-43}$), dar prezintă o solubilitate bună în anumiți solvenți organici (alcool, cloroform). Oxinatul de aluminiu este practic insolubil în domeniu de pH = 4,2-9,8. Precipitatul separat în acest interval are o compoziție stoechiometrică și se poate separa din soluții apoase sub forma unui precipitat cristalin, fără molecule de apă de cristalizare. Pentru separarea lui din soluție apoasă se poate folosi, pentru creșterea pH-ului, atât soluția tampon acetat, cât și soluția tampon amoniacală. Oxinatul de aluminiu este stabil din punct de vedere termic până la temperatura de aproximativ 220°C, fără a-și modifica compoziția.

Modul de lucru

O parte din soluția ce conține ioni de aluminiu a cărei concentrație aproximativă se presupune că este diluată la cotă, astfel încât cei 100-150 mL de soluție luați după diluare să conțină max. 0,1g de aluminiu. La soluția slab acidă (pH = 4,5-9,5) de 100-150 mL adusă într-un pahar Berzelius de 400 mL se adaugă 15 mL de soluție acetică de oxină 2% (3-4 g de oxină la 100 mL, acidulată cu puțin acid acetic și apoi neutralizată cu amoniac) pentru 0,05g de Al_2O_3. Se încălzește la 70-80 °C, după care se îndepărtează flacăra și se adaugă, sub agitare, picătură cu picătură o soluție de acetat de amoniu C=2 mol/L. Când apare o tulbureală, se întrerupe agitarea acetatului și se încălzește ușor până când precipitatul care se formează devine cristalin. Se adaugă apoi 35 mL de soluție de acetat de amoniu și se menține soluția cu precipitatul la 70-80°C încă 10 min. Filtrarea precipitatului se poate face la cald sau la rece, pe un creuzet filtrant. Precipitatul se spală, la început cu apă fierbinte, apoi cu apă rece, până când filtratul devine

incolor. Operația de uscare se realizează la 120-140°C timp de 1-2 ore; se cântărește apoi oxinatul sub formă de $Al(C_9H_6NO)_3$. Creuzetul filtrant se eliberează de precipitat cu un amestec format dintr-un volum de acid clorhidric 10-15% și un volum de alcool.

Calculul și exprimarea rezultatelor

Se alcătuiește schema stoechiometrică și se determină factorul gravimetric pentru analiza dată:

$Al \rightarrow Al(C_9H_6NO)_3$

$$F = \frac{M(Al)}{M(Al(C_9H_6NO)_3)}$$

Factorul gravimetric la determinarea aluminiului cu 8-hidroxichinolina are valoarea de 0,0587.

Se calculează masa aluminiului:

$m(Al) = F \cdot m(Al(C_9H_6NO)_3)$

Activități de evaluare și autoevaluare:

1. Explicați esența metodei de analiză gravimetrică.
2. Relatați despre etapele unei analize gravimetrice.
3. Enumerați cerințele înaintate față de forma de cântărire în analiza gravimetrică.
4. Formulați definiția factorului gravimetric și explicați semnificația lui.
5. Calculați conținutul procentual al fierului într-un preparat, dacă din proba cu masa 0,5000 g s-a obținut 0,3989 g de Fe_2O_3.
6. Determinați conținutul procentual al cobaltului într-un preparat farmaceutic, dacă dintr-o mostră cu masa 0,2100 g, după sedimentarea cobaltului cu α-nitrozo-β-naftol, s-a obținut sediment calcinat Co_3O_4 cu masa 0,1012 g.
7. Calculați conținutul de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în proba tehnică, dacă din proba cu masa 0,4285 g de această substanță s-a obținut $Mg_2P_2O_7$ cu masa de 0,1920 g.
8. Calculați partea de masă a umidității unui produs vegetal, dacă proba cu masa 3,0000 g s-a uscat până la masă constantă. Pierderile de masă au alcătuit 0,3900 g.
9. Determinați conținutul procentual al azotului în substanța absolut uscată, dacă partea de masă a apei higroscopice în substanța de analizat este egală cu 15%, iar a azotului – 4,25%.

ANEXE

Anexa 1. Indicatori utilizați în titrimetria prin echilibre acido-bazice în mediu apos

Indicatorul	Intervalul de viraj, pH	Modul de utilizare pentru 10 mL de soluție	Schimbarea culorii	
			din	în
Acid picric	0 – 1,3	1-2 picături de soluție apoasă 1%	incolor	galben
Albastru de timol	1,2 – 2,8	1-2 picături de soluție apoasă 1%	roșu	galben
Tropeolină 00	1,3 – 3,2	1 picătură de soluție apoasă 1%	roșu	galben
2,4-dinitrofenol	2,4 – 4,0	1-2 picături de soluție 0,1% în alcool de 50%	incolor	galben
Galben de dimetil	2,9 – 4,0	1 picătură de soluție 0,1% în alcool de 90%	roșu	galben
Metiloranj	3,1 – 4,4	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	roșu	galben
Albastru de bromfenol	3,0 – 4,6	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	albastru-violet
Albastru de bromcresol	4,0 – 5,6	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	albastru
Roșu de metil	4,4 – 6,2	1 picătură de soluție 0,1% în alcool de 20%	roșu	galben
Roșu de clorfenol	5,4 – 6,8	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	roșu
Albastru de bromtimol	6,2 – 7,6	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	albastru
p-nitrofenol	5,0 – 7,0	1-5 picături de soluție apoasă 0,1%	incolor	galben

Roșu de fenol	6,4 – 8,0	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	roșu
Roșu de cresol	7,2 – 8,8	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	roșu
Naftolftaleină	7,3 – 8,7	1-5 picături de soluție 0,1% în alcool de 70%	roz-galben	verde
Tropeolină 000	7,6 – 8,9	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	roșu-roz
Albastru de timol	8,0 – 9,6	1-5 picături de soluție apoasă 0,1%	galben	albastru
Fenolftaleină	8,2 – 10,0	1-5 picături de soluție 0,1% în alcool de 70%	incolor	roz-zmeuriu
Timolftaleină	9,4 – 10,6	1 picătură de soluție 0,1% în alcool de 90%	incolor	albastru
Galben de alizarină	10,0 – 12,0	1 picătură de soluție apoasă 0,1%	galben	violet

Anexa 2. Indicatori utilizați în titrimetria prin echilibre acido-bazice în mediu neapos

Substanța	Dizolvantul	Soluția titrată	Domeniul de utilizare	Indicatorul
p-hidroxi-azobenzen	Acetonă	Metoxid alcalin în benzen-metanol	Acid carboxilic, fenol	Soluție benzenică 0,2%
Galben de metil (*p*-dimetil-aminoazo-benzen)	Cloroform	Acid p-toluen-sulfonic în cloroform	Amine, alcaloizi, reserpină	Soluție cloroformică 0,1%
Roşu-metil (acid *p*-dimetil- amino-azobenzen-*o*-carboxilic)	Cloroform Fenol+cloroform +acetonitril dioxan	Acid percloric în dioxan	Antihistamine, cafeină, fosfat de codeină, baze heterociclice, amine alifatice	Soluție în metanol 1%
Metil-volet (clorhidrat de pentametil-para-roz-anilină)	Acid acetic glacial Acid acetic glacial+anhidridă acetică Dioxan	Acid percloric în acid acetic glacial	Amine, barbiturați baze organice Teobromină, dihidroxi-propil-teofilină Sulfonamide	Soluție în clorobenzen
Verde malachit (clorhidrat de tetrametil-di-*p*-diaminofucsină)	Acid acetic glacial	Acid percloric în acid acetic glacial	Alcaloizi, fenazonă	Soluție 0,5% în acid acetic glacial
Fenolftaleină (di-*p*-dihidroxi-difenil-ftalidă)	Piridină	Metoxid de sodiu în benzen-metanol	Sulfoamide, alcaloizi, acid barbituric şi derivații săi	Soluție 1% piridină

Albastru de timol (timol-sulfoftaleină)	Metanol Cloroform Piridină	Metoxid alcalin în benzen metanol Hidroxid de sodiu în metanol Metoxid de sodiu în piridină	Alcaloizi Barbiturați Antihistamine, acizi polibazici slabi	Soluție metanol 0,3%
Albastru de brom-fenol (tetrabrom-fenol-sulfo-ftaleină)	Cloroform	Acid *p*-toluen-sulfonic în cloroform	Antropină și alți alcaloizi	Soluție cloroformică 1%

Anexa 3. Schimbarea de culoare a indicatorilor redox în forma redusă și în forma oxidată

Indicatorul	*E*, în V la pH=0	Culoarea indicatorului	
		forma redusă I_{red}	forma oxidată I_{ox}
Indigocarmin	0,12	incolor	albastru
Safranina T	0,24	incolor	roșu
Roșu-neutral	0,24	incolor	roșu
Acid indigomonosulfonic	0,26	incolor	albastru
Fenosafranina	0,28	incolor	roșu
Acid indigodisulfonic	0,29	incolor	albastru-roșiatic
Acid indigotrisulfonic	0,33	incolor	albastru-roșiatic
Albastru-Nil	0,41	incolor	albastru
Albastru de metilen	0,53	incolor	albastru
Acid 1-naftol-2-sulfo-indofenolic	0,54	incolor	roșu
Acid difenilbenzidin-sulfonic	0,58	galben-deschis	violet
2,6-dibromofenol-indofenol	0,67	incolor	albastru
Difenilamina	0,70	incolor	albastru
Difenilbenzidina	0,70	incolor	albastru-violet
2,4-diamino-difenilamina	0,70	incolor	roșu
Acid difenilaminosulfonic	0,85	incolor	albastru
p-nitrofenilamina	0,85	incolor	albastru
o-toluidina	0,87	incolor	albastru
Benzidina	0,92	incolor	albastru
Erioglaucina	1,00	verde	roșu
p-nitrodifenilamina	1,06	incolor	violet
Acid N-fenilantranilic	1,08	incolor	violet

Anexa 4. Indicatori complexonometrici utilizați în analiza chimică

Indicatorul	Ionii de analizat	pH-ul optim	Virajul indicatorului
Acid sulfosalicilic	Fe^{3+}	2,5	portocaliu / galben
	Al^{3+}	6	*galben / roșu
	Cr^{3+}	4,5	*galben / roșu
	Ce^{3+}	5	galben-verzui / roșu-portocaliu
Calceina	Ca^{2+}	12	galben-verzui / violet
Cromazurol S	Cu^{2+}	6	albastru-verde
	Al^{3+}	4	violet / portocaliu
Ditizonă	Pb^{2+}	3,5-6,4	roșu / galben-verzui
	Sn^{2+}	4,4-4,8	*brun / oranj
	Al^{3+}	4,6	*brun-violet / roz-roșu
Eriocrom negru T	Mg^{2+}	7-10	roșu / albastru
	Ca^{2+}	10	roșu / albastru
	Hg^{2+}	10	*albastru / roșu
	Ni^{2+}	10-11	*albastru / roșu
	Mn^{2+}	10	roșu / albastru
	Pb^{2+}	10	roșu / albastru
	Cd^{2+}	7-10	roșu / albastru
	Sr^{2+}	10	roșu / albastru
	Cr^{3+}	9-10	roșu / albastru
Murexid	Cu^{2+}	8	galben-verzui / violet
	Zn^{2+}	8-9	galben / violet
	Ni^{2+}	10	galben / violet
	Co^{2+}	10	galben / violet
	Ca^{2+}	12	roșu / albastru-violet

Ftalein-complexon	Ca^{2+}	11	roșu / cenușiu
	Ba^{2+}	11	violet / incolor
1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN)	Zn^{2+}	5-6	roșu / galben
	Cu^{2+}	3	roșu / galben-verde
	Cu^{2+}	5-6	roșu-violet / galben
Piridil-azo-resorcinol (PAR)	Cu^{2+}	5	galben-verde
Tiron	Fe^{2+}	2,5	verde-galben
Violet de pirocatechină	Cu^{2+}	10	albastru-violet
	Zn^{2+}	10	albastru-violet
	Ni^{2+}	10	albastru-violet
	Mg^{2+}	10	albastru-verzui / purpuriu
	Co^{2+}	10	verde-albastru / roșu
	Mn^{2+}	10	verde-albastru / roșu-violet
	Pb^{2+}	5,5	albastru / galben
	Bi^{3+}	2,3	albastru / galben
Xylenol orange	Zn^{2+}	5-6	roșu-violet / galben
	Al^{3+}	4,6	brun-violet / roșu-roz
	Pb^{2+}	5-6	roșu / galben
	Co^{2+}	5-6	roșu-violet / galben
	Al^{3+}	5	*galben / roșu
	Bi^{3+}	1-2	roșu / galben
	Fe^{3+}	2	*galben / roșu

* Se adaugă un exces de agenți complexanți (ex. EDTA), apoi acest exces, în mod indirect, se deduce prin adăugarea unui alt ion complexat (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+} etc.) cu viraj mai net.

Anexa 5. Indicatori de adsorbție

Indicatorul	Soluția indicatorului	Titrarea la care se utilizează
Eozina	Sare de sodiu în soluție apoasă 0,5%	Br^-, I^-, SCN^- cu Ag^+; Ag^+ cu Br^-; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-}; SO_4^{2-} cu Pb^{2+}
Fluorescina	Sarea de sodiu (uranină) soluție apoasă 0,2% sau fluorescină 0,2% în etanol	Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, CNO^-, $SeCN^-$, SeO_3^{2-} cu Ag^+; Ag^+ cu Cl^-
Diclorofluoroesceină	Soluție 0,05% în alcool de 70%	Cl^- cu Ag^+
Dibromofluoroesceină	Soluție 0,1% în NaOH	PO_4^{3-} cu $Pb(CH_3COO)_2$; Pb^{2+} cu NaOH
Diiodofluoroesceină	Sare de sodiu în soluție apoasă 1%	Cl^- , I^- cu Ag^+
Difenilamină	Soluție 1% în H_2SO_4 conc.	Cl^-, Br^- cu Ag^+
Albastru de bromfenol	Sare de sodiu în soluție apoasă 0,1%	Cl^-, Br^-, SCN^- cu Ag^+; Cl^-, Br^-, SCN^- cu Hg_2^{2+}; Hg_2^{2+} cu Cl^-, Br^-
Roșu de metil	Soluție 0,2% în alcool	SO_4^{2-} cu Ba^{2+}; Zn^{2+} cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$; Cl^- cu Ag^+
Roșu de clorofenol	Soluție 0,1% în alcool de 20%	Br^-, I^-, SCN^- cu Ag^+
Alizarinsulfonatul de sodiu (alizarina S)	Soluție apoasă 0,1%	Br^-, SCN^- cu Ag^+; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-}
p-etoxicrisoidină	Soluție alcoolică 0,2%	Ag^+ cu I^-; I^- cu Ag^+
Rodamina 6G	Soluție apoasă 0,2%	Ag^+ cu Br^-
Tropeolina 00	Soluție apoasă 0,2%	Cl^- cu Ag^+
Difenilcarbazida	Soluție alcoolică 0,2%	SCN^- cu Ag^+
Eriocrom negru T	Soluție apoasă 0,2%	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- cu Ag^+

BIBLIOGRAFIE

1. Apetroaei N., Apetroaei M. *Chimie analitică aplicativă.* Bucureşti: Ed. Tehnică, 1996.
2. Bibire N., Ţânţaru G., Apostu M. *Analiza chimică cantitativă a substanţelor medicamentoase,* vol. II. Iaşi: Performantica, 2009.
3. Dulman V. *Bazele chimiei analitice.* Iaşi: Tehnopress, 2004.
4. Fişel S., Bold A., Mocanu R., Sârghie I. *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie.* Bucureşti: Ed. Didactică şi Pedagogică, 1973.
5. Holme D.J. *Analitical Biochemistry*, 3rd ed. Prentice Hall, 1998.
6. Julean I., Rotărescu A. *Chimie analitică.* Timişoara: Mirton, 1997.
7. Liteanu C., Hopârteanu E. *Chimie analitică cantitativă. Volumetria.* Bucureşti: Ed. Didactică şi Pedagogică, 1972.
8. Oprescu D., Chiriac V. *Titrimetrie chimică*. Timişoara: Mirton, 1998.
9. Pradyot Patnaik. *Dean's analitical chemistry.* Mc Graw-Hille, 2004.
10. Revenco M., Sîrghie I., Chetruş P. *Titrimetrie.* Chişinău, 1998.
11. Settle F.A. *Handbook of instrumental techniques for analitical chemistry.* Prentice Hall, 1997.
12. Ţiţa D. *Chimie analitică cantitativă. Gravimetria.* Timişoara: Mirton, 1998.
13. Ţiţa D. *Chimie analitică cantitativă. Titrimetria.* Timişoara: Mirton, 1998.
14. Vasiliev V.P. *Chimie analitică*, vol.I. Chişinău: Universitas, 1991.
15. Жерносек А.К., Талуть И.Е. *Аналитическая химия для будущих провизоров*, часть 1, Учебное пособие. Витебск, 2003.

CUPRINS

Prefață 3
INTRODUCERE 4
I. METODE TITRIMETRICE DE ANALIZĂ 5
1.1. Considerații generale 5
1.2. Titrimetria prin echilibre acido-bazice în mediu apos 13
Lucrarea de laborator nr.1 13
Problema practică nr.1 16
Problema practică nr.2 17
Lucrarea de laborator nr.2 18
Problema practică nr.3 21
1.3. Titrimetria prin echilibre acido-bazice în mediu neapos 24
Lucrarea de laborator nr.3 25
Problema practică nr.4 26
1.4. Titrimetria prin reacții redox 27
1.4.1. Permanganatometria 27
Lucrarea de laborator nr.4 28
Problema practică nr.5 31
Problema practică nr.6 32
1.4.2. Dicromatometria 33
Problema practică nr.7 33
1.4.3. Iodometria 35
Lucrarea de laborator nr.5 35
Problema practică nr.8 37
1.4.4. Bromatometria 38
Problema practică nr.9 38
1.5. Titrimetria prin reacții cu formare de compuși coordinativi 41
Lucrarea de laborator nr.6 42
Problema practică nr.10 43
1.6. Titrimetria prin reacții cu formare de combinații greu solubile . 46
Problema practică nr.11 47
II. ANALIZA GRAVIMETRICĂ 50
Problema practică nr.12 50
Problema practică nr.13 52
ANEXE 55
BIBLIOGRAFIE 63

Elena STRATULAT, Mariana DÎRU, Angela SÎRBU

INDICAȚII METODICE

la lucrările practice și de laborator la analiza chimică pentru studenții specialității „Chimie biofarmaceutică”

Redactare – *Ana Ferafontov*
Asistenţă computerizată – *Maria Bondari*

Bun de tipar 05.12.2016. Formatul 60 x 84 $^{1}/_{16}$
Coli de tipar 4,0. Coli editoriale 2,6.
Comanda 80. Tirajul 65 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD 2009