

**Министерство здравоохранения
Республики Узбекистан
Ташкентский Фармацевтический
ИНСТИТУТ**

**Кафедра неорганической, аналитической, физической
и коллоидной химии**

ТЕКСТЫ

**Лекции аналитической химии
для студентов II курса
Фармацевтического факультета
часть вторая**

Составитель

и.о. профессора, доцент

С.Д. Насирдинов

Ташкент - 2011 год.

Рецензенты:

Профессор кафедры неорганической
и аналитической химии химического
факультета национального университета Узбекистана

Доктор химических наук

О.Ф. Ходжаев

Заведующий кафедрой
фармацевтической химии
Ташкентского фармацевтического института

И.о. профессора, доцент

Қ. Убайдуллаев

Лекция №25. Нитритометрическое титрование.
Цериметрическое титрование.

Время отведенное на лекции – 2 часа.

Цель лекции – Формирование знаний студентов о нитритометрическом, цериметрическом титровании.

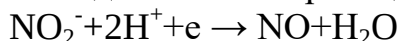
План лекции – 1. Сущность нитритометрического титрования.
2. Нитритометрическое титрование ароматических аминов и лекарственных препаратов.
3. Приготовление раствора титранта нитрита натрия.
4. Индикаторы, применяемые в нитритометрии.
5. Примеры количественного определения нитритометрическим титрованием.
6. Сущность метода цериметрического титрования.
7. Титранты и индикаторы цериметрического титрования
8. Примеры количественных определений.
9. Достоинства и недостатки метода.

Демонстрационные материалы:

1. Кадоскоп с экраном или мультимедиа.
2. Учебные плакаты:
Таблица стандартных редокс потенциалов ряда титрантов редоксиметрии

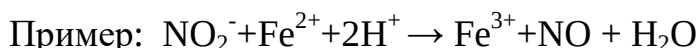
1. Сущность нитритометрического титрования.

Метод основан на реакции восстановления нитрит иона до двуокиси азота



$$\text{Э}_{\text{NaNO}_2} = \text{Мм} \quad E_{\frac{\text{NO}_2^-}{\text{NO}}} = 0,99$$

Вещества, стандартный потенциал которых меньше чем $1,0 - 0,4 = 0,6$ вольт, железо (II) и другие восстановители окисляются нитрит ионом и восстанавливают нитрит ион до двуокиси азота.

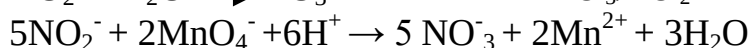


$$\text{ЭДС} = 1,0 - 0,77 = 0,23$$

$$E_{\frac{\text{гидрохинон}}{\text{хинон}}} < E_{\frac{[\text{J}_3]^-}{3\text{J}^-}} < E_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} < E_{\frac{\text{NO}_2^-}{\text{NO}}} > E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}_2^-}} < E_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{2\text{Cr}^{3+}}}$$

Вещества, стандартный потенциал которых больше чем 1,00 например перманганат, дихромат ионы окисляют нитрит ион до нитрат иона

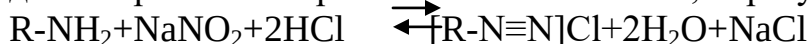
Пример:



$$\text{ЭДС} = E_0^\circ - E_B^\circ = 1,51 - 0,94 = 0,57\text{В}$$

Таким образом, нитриты обладают свойствами окислителя и используются в качестве титрантов окислителей при определении восстановителей олова (II), железа (II), мышьяковистого ангидрида, аскорбиновой кислоты, йодид иона и т.д.

Кроме того, нитрит натрия вступает (в кислой среде) в реакцию диазотирования с органическими аминами, образуя диазосоединения.

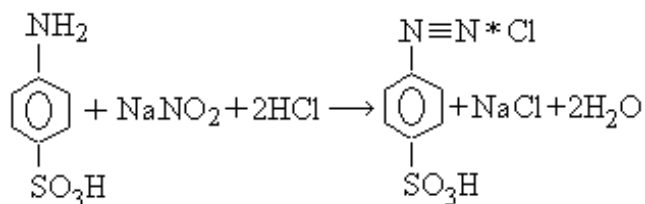


Восстан. Окисл.

На этой реакции основано применение нитритометрии для количественного анализа органических соединений и лекарственных препаратов, имеющих в своём составе аминогруппы: стрептоцида, норсульфазола, новокаина, сульфаниламидных препаратов.

Приготовление раствора титранта нитрита натрия.

Нитрит натрия отвечает требованиям, предъявляемым к стандартам и его раствор можно приготовить по точно отвешенной навеске. При необходимости, если соль нитрита натрия достаточно чиста, раствор титранта стандартизуют раствором сульфаниловой кислоты, высушенной предварительно до постоянной массы:



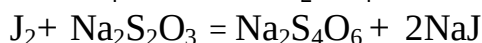
Кроме того, для установки титра раствора нитрита натрия применяют титрованный раствор перманганата калия.



Эта реакция обратима, по этому используют метод титрования остатка.

Определение титра раствора нитрита натрия ведут в присутствии серной кислоты способом обратного титрования.

Избыток раствора перманганата определяют йодометрическим титрованием.

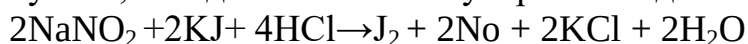


$$T_{\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{NaNO}_2}} = 0,00345 \text{ г/см}^3$$

$$N_{\text{NaNO}_2} = \left(\frac{N \cdot V - N \cdot V}{\frac{\text{KMnO}_4}{V_{\text{NaNO}_2}} - \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{V_{\text{NaNO}_2}}} \right)$$

Индикаторы, применяемые в нитритометрии.

В нитритометрии внешние и внутренние индикаторы. В качестве внешнего индикаторов используют йодокрахмальную бумагу, которую готовят из фильтровальной бумаги, пропитанной растворами йодида калия и крахмала с последующей сушкой бумаги. В конце титрования вещества в растворе появляется избыток титранта нитрита натрия, который в кислой среде взаимодействует с йодидом калия, содержащимся на йодокрахмальной бумаге, с выделением молекулярного йода.



$$\text{ЭДС} = 1,2 - 0,54 = 0,66\text{в}$$

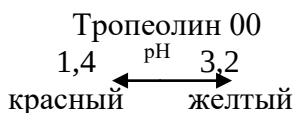
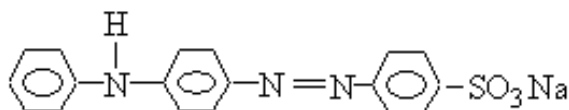
Выделившийся молекулярный йод окрашивает крахмал йодокрахмальной бумаги в синий цвет.

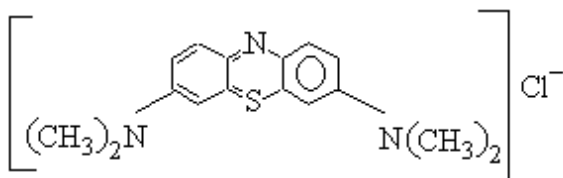
Йодокрахмальная бумага является внешним индикатором, её нельзя опускать в титруемый раствор. В конце титрования, после добавления каждой порции раствора каплю титруемой смеси наносят стеклянной палочкой на йодокрахмальную бумагу. В точке эквивалентности бумага синееет.

Параллельно проводят контрольный опыт.

В качестве внутренних индикаторов в нитритометрии используют редокс индикаторы – тропеолин 00 или его смесь с метиловой синью.

При применении тропеолина 00 окраска меняется от красной до желтой.





Метиленовая синь

$$E^{\circ} = + 0,53 \text{ pH}=0$$

Малиновая

Восстановительная форма

$$E^{\circ} = + 0,01 \text{ pH}=7$$

Синяя

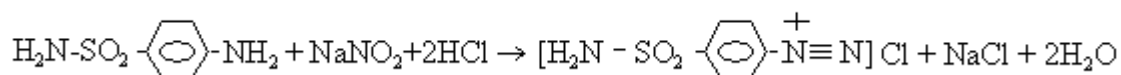
Окислённая форма

Применение

Нитритометрия широко применяется для количественного определения сульфаниламидных препаратов.

В качестве конкретного примера рассмотрим определение граммового количества стрептоцида.

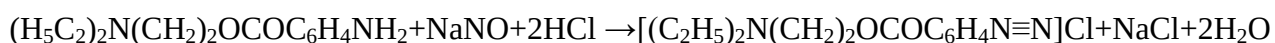
Определение основано на реакции образования нитрозосоединения



Стрептоцид нерастворим в воде, поэтому его растворяют в кислоте. К контрольному раствору добавляют 30 мл воды, 0,5 г бромида калия, 2 капли тропеолина 00, титруют нитритом натрия до перехода малиновой окраски в синюю. Скорость титрования должна быть замедленной: сначала 2 см³/мин, в конце титрования 0,05 см³/мин. Реакция диазотирования проходит медленно, для её ускорения в реакционную смесь добавляют бромид калия. Граммовое количество стрептоцида рассчитывают по формуле:

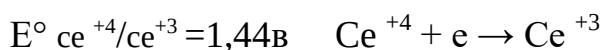
$$m_{\text{стрептоцида}} = \frac{E_{\text{стрептоцида}} N_{\text{NaNO}_2} * V_{\text{NaNO}_2}}{1000}$$

Количественное определение новокаина проводится аналогичным образом



Цериметрическое титрование.

Метод основан на окислительных свойствах церия (IV) в кислой среде.



Значение стандартного потенциала церия существенно зависит от природы кислоты: в соляной $E^{\circ} = 1,28$, в серной $E^{\circ} = 1,45$, в азотной кислоте $E^{\circ} = 1,60\text{В}$. Рабочим раствором является сульфат церия (IV), его деци - или санти - нормальные растворы.

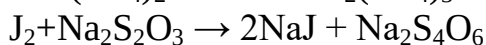
Готовят титрант, растворяя сульфат церия при легком подогревании в воде, содержащей (25 см³) концентрированной серной кислоты в одном дм³ раствора.

Установочным веществом служит оксалат натрия



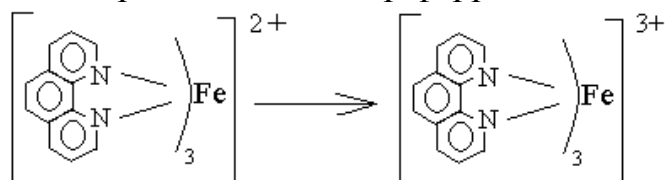
$$N_{\text{Ce}}(\text{SO}_4)_2 = N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} / V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$$

Или йодометрическим титрованием.



$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 0,033222 / \text{см}^3$$

Индикатор: применяется редокс индикатор ферроин с $E^\circ = 1,066$



Восстановительная форма индикатора имеет красный цвет - окисляясь, индикатор становится бесцветным.

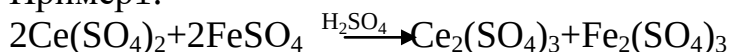
Восстановительная форма	E°	Окисленная форма
Красная	$<<1,1 - 1,26<<$	бесцветная

Титруют до перехода окраски красной в бесцветную.

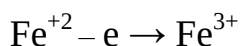
Применение

Цериметрия включена в Государственную Фармакопею и применяется для количественного определения восстановителей мышьяка (III), олова (II), сурьмы (III) и органических кислот, фенолов, аминов, аминокислот и углеводов.

Пример1:



$$\text{Ce}^{+4} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+} \quad E^\circ \text{ т.э.} = nE^\circ_{\text{о}} + mE^\circ_{\text{в}} / n+m = \frac{1 \cdot 1,45 + 1 \cdot 0,77}{1+1} = \frac{2,22}{2} = 1,11$$



Интервал ΔE изменения окраски индикатора ферроина

$$\Delta E_{\text{Jnd}} = E^\circ_{\text{инд}} + \frac{0,058}{n} = 1,06 \pm \frac{0,058}{1} = 1,12 - 1,00$$

Т.е. интервал изменения окраски редокс индикатора ферроина соответствует значению равновесного потенциала в точке эквивалентности.

Титр соответствия: $T_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 / \text{FeSO}_4} = 0,1518$

Следовательно:

$$m_{\text{FeSO}_4} = \frac{T_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}}{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 0,01518 \cdot V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$$

Пример 2: Определение процентного содержания перекиси водорода



$\text{Ce}^{+4} + e \rightarrow \text{Ce}^{+3}$	2	$E^\circ_{\text{о}} = 1,45$	$E_{\text{т.э.}} = \frac{1,45 + 2 \cdot 0,68}{1+2} = \frac{1,45 + 1,36}{3} = 0,946$
$\text{H}_2\text{O}_2 - 2e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	1	$E^\circ_{\text{в}} = 0,68$	

Ход анализа процентного содержания перекиси водорода.

Навеску перекиси водорода (точный объём) разбавляют в мерной колбе до 100 мл. К 20 см³ аликвоты добавляют 10 см³ серной кислоты +1 кап. 0,025 м ферроина и титруют раствором сульфата церия до изменения окраски из бледно-розовой до бесцветного.

$$\frac{\text{Э}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \underline{\text{M}}}{2} = 17 \quad \text{m}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{N} \cdot \text{V} \cdot \text{Э} \cdot 100}{1000 \cdot \%} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 17 \cdot 1000}{1000 \cdot 3} = 6 \text{ г}$$

Или конкретного:

6 мл препарата разбавляют в мерной колбе с ёмкостью 100 мл и титруют 20 мл аликвоты, W=100, Валк.=20

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{N}_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \cdot \text{V}_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \cdot \text{Э}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 1000}{1000 \cdot \text{Валк} \cdot \text{m}_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Литература.

1. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Ш.", ч. II, 2003 г., – с. 193 – 198.
2. Пономарев В.Д. «Аналитическая химия». – М., «В.Ш», ч. II, 1982 г. с.128 - 131

Ключевые фразы к лекции 25

1. Нитритометрия - титрование окислителей (для восстановителей) нитритом натрия.
2. Внешний индикатор – индикатор на фильтровальной бумаге, на которую наносят каплю титруемого раствора и наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги.
3. Внутренний индикатор – раствор индикатора, добавляемый непосредственно в титруемый раствор.
4. Цериметрия – титриметрическое определение восстановителей титрантом окислителем сульфатом церия (IV).
5. Интервал (Е) редокс потенциала раствора, изменяющий цвет редоксиндикатора - значения равновесного потенциала титруемого раствора, выше и ниже которой редокс индикатор имеет два различных цвета.

Вопросы для самоподготовки по лекции 25

1. Назовите окислители и восстановители, определяемые нитритометрическим методом.
2. Напишите реакции окисления – восстановления между нитритом натрия и йодид ионом, а так же дихромат и перманганат ионами.
3. Рассчитайте титр соответствия 0,1001 и раствора NaNO₂ по сульфаниламиду (молярная масса 173,2)
4. Рассчитайте Е изменения окраски редоксиндикатора ферроина.