

Ацидиметрия

$\text{HCl} - 1 - 0,5 - 0,1 - 0,05 - 0,02 - 0,01 \text{ н.}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 - 0,1 - 0,05 - 0,01 \text{ н.}$

По точной навеске приготовить нельзя, т.к.:

HCl – летуча

H_2SO_4 – гигроскопична

Стандартизация – по тетраборату натрия (буре)

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, безводному Na_2CO_3 и др.

Стандартизация $\approx 0,1$ н. H_2SO_4 по буре:

$$0,1 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4 \left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right)$$

$$m(\text{Y}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Y}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Y}) \cdot V(\text{мл})}{1000}$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Y})_{\text{практ}} = \frac{m(\text{Y})_{\text{т.н.}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Y}) \cdot V(\text{мл})}$$

$Y + T \rightarrow$ продукты реакции

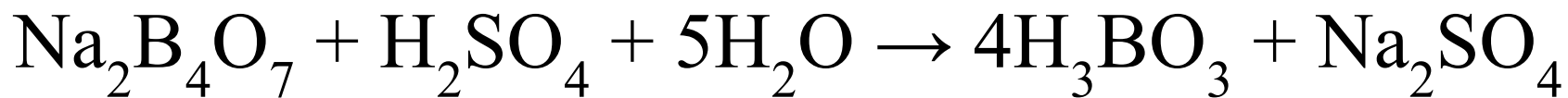
$$C_{\text{экв}}(Y) \cdot V(D) = C_{\text{экв}}(T) \cdot V(T)$$

$$C_{\text{экв}}(T)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{экв}}(Y)_{\text{практ}} \cdot V(Y)}{V(T)}$$

$$K = \frac{C_{\text{экв}}(T)_{\text{практ}}}{C_{\text{экв}}(T)_{\text{теорет}}}$$

Оформляется этикетка

Приготовим 100 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия (бурсы) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2;$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{2}$$

Тогда:

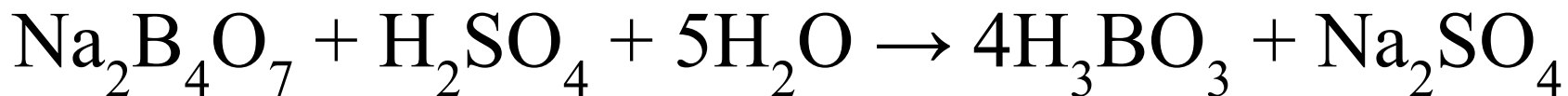
Расчет навески тетрабората натрия

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 100}{1000}$$

Расчет точной концентрации раствора тетрабората натрия:

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{\text{практ}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{\text{т.н.}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 100}$$

Титрование:



Ind – метиловый оранжевый

Расчет точной конц-ции раст-ра серной к-ты:

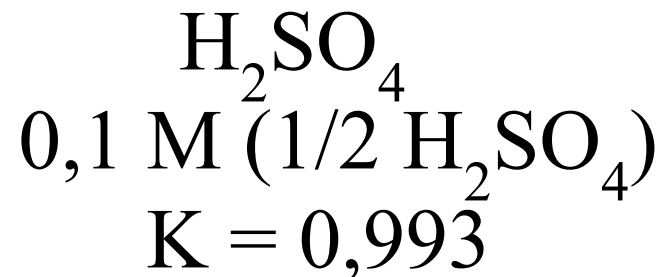
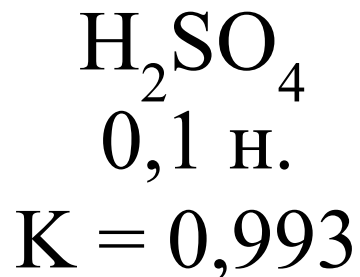
$$\begin{aligned} C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{\text{практ}} \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) &= \\ &= C_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \end{aligned}$$

$$C_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{\text{практ}} \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

Расчет поправочного коэффициента:

$$K = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{практ}}}{C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{теорет}}}$$

Оформляется этикетка:



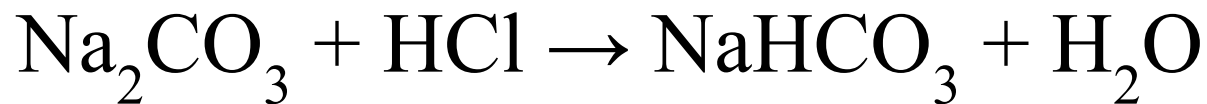
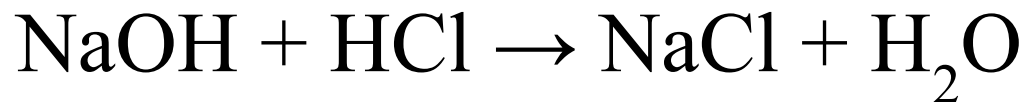
Прямая ацидиметрия применяется для количественного определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, щелочей и карбонатов при их совместном присутствии, временной жесткости воды.

Определение массы щелочи и карбонатов при их совместном присутствии.

Вследствие поглощения углекислого газа воздуха, щелочи и их растворы могут содержать примеси карбонатов.

Определение возможно прямым титрованием стандартным раствором сильной кислоты по двум индикаторам – фенолфталеину и метиловому оранжевому.

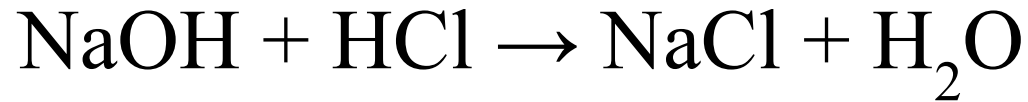
По фенолфталеину оттитровывается вся щелочь и карбонат до гидрокарбоната (половина карбоната)



$$\text{pH}_{\text{т.экв.}}(\text{NaHCO}_3) = (6,35 + 10,32)/2 = 8,335$$

$$\text{pH} (\phi/\phi) = 8,2 - 10,0$$

По метиловому оранжевому оттитровывается
вся щелочь и весь карбонат



$$\text{pH}_{\text{т.экв.}} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кты}} = \frac{1}{2} 6,36 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 4,18$$

$$\text{pH (м/о)} = 3,2 - 4,4$$

ф/ф V_1 – объем титранта эквивалентен всей щелочи и половине карбонатов ($\text{щ} + \frac{1}{2} \text{к}$)

м/о V_2 – объем титранта эквивалентен всей щелочи и всему карбонату ($\text{щ} + \text{к}$)

$$2(V_2 - V_1) = 2((\text{щ} + \text{к}) - (\text{щ} + \frac{1}{2} \text{к})) = V_{\text{карб}}$$

$$2V_1 - V_2 = 2(\text{щ} + \frac{1}{2} \text{к}) - (\text{щ} + \text{к}) = V_{\text{щел}}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{V_{\text{щел}} \cdot K \cdot T(\text{HCl/NaOH}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V_{\text{карб}} \cdot K \cdot T(\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

$$T(\text{HCl/NaOH}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})}{1000}$$

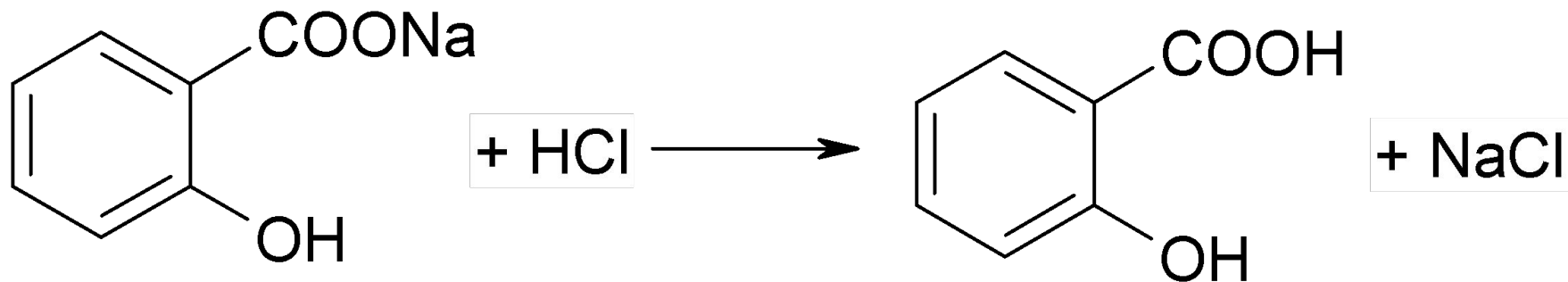
$$T(\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})=1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})=1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})=M(\text{NaOH})$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1/2; M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)=M(\text{Na}_2\text{CO}_3)/2$$

В фармацевтическом анализе прямое ацидиметрическое титрование применяется для количественного определения солей слабых кислот (натрия бензоат, натрия салицилат, калия ацетат, натрия тетраборат, натрия гидрокарбонат), слабых оснований (ГМТА, цитизин, кодеин).

Натрия бензоат:



Ind – метиловый оранжевый

НД рекомендует проводить в присутствии эфира
(для извлечения образующейся бензойной
кислоты)

Расчет массы и массовой доли:

$$m(\text{Б.На}) = V(\text{HCl}) \cdot K \cdot T(\text{HCl/Б.На})$$

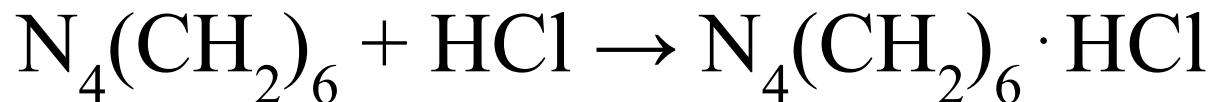
$$\omega(\text{Б.На}) = \frac{V(\text{HCl}) \cdot K \cdot T(\text{HCl/Б.На}) \cdot 100}{a(\text{Б.к.})} \%$$

$$T(\text{HCl/Б.На}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Б.На})}{1000}$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{Б.На}) = 1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{Б.На}) = M(\text{Б.На})$$

Гексаметилентетрамин (ГМТА)

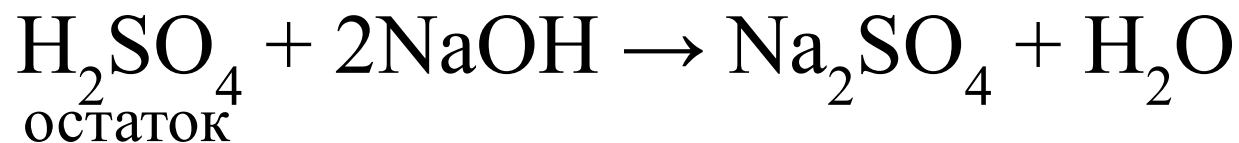
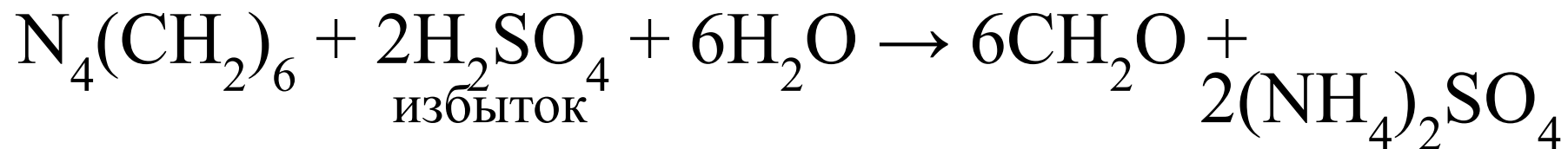
(прямое титрование):



$$T(\text{HCl}/\text{ГМТА}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА})}{1000}$$

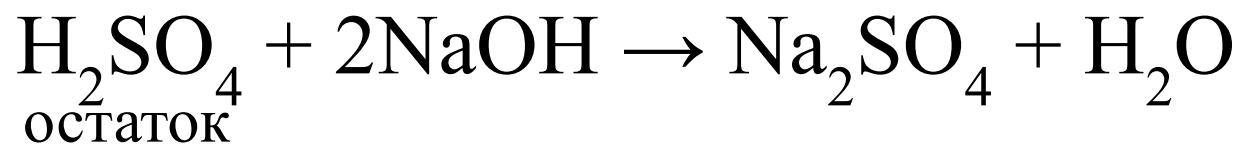
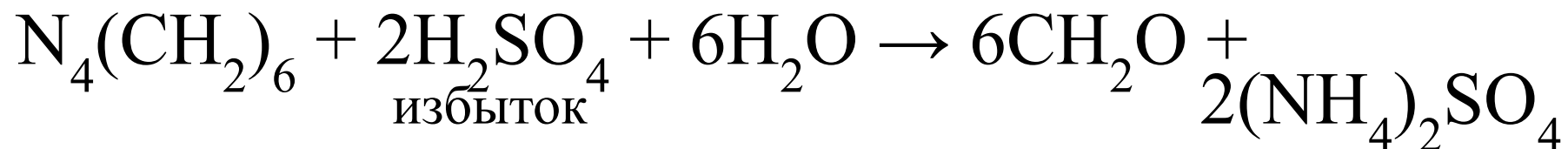
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})=1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА})=1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА})=M(\text{ГМТА})$$

ГМТА (обратное титрование):



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = ? ; f_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА}) = ?$$

ГМТА (обратное титрование):



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; f_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА}) = 1/4;$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА}) = M(\text{ГМТА})/4$$

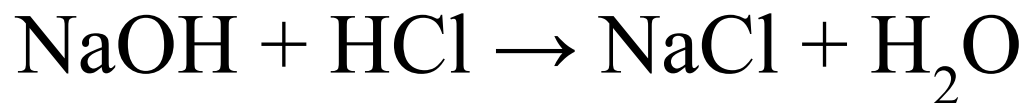
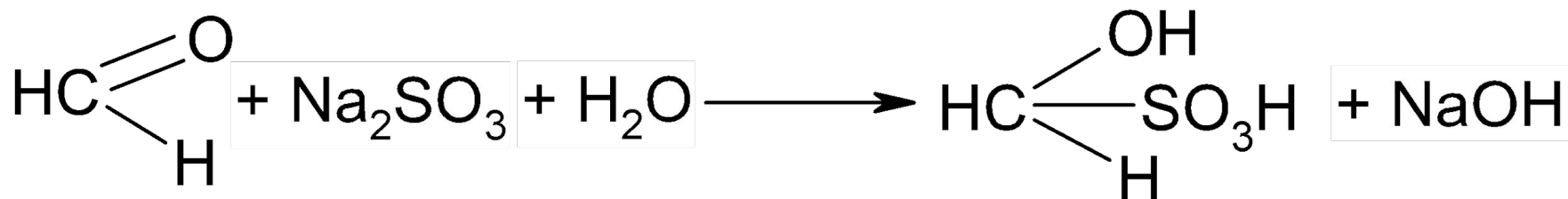
$$m(\Gamma\text{M}\Gamma\text{A}) = (V(\text{H}_2\text{SO}_4)K - V(\text{NaOH})K)T(\text{H}_2\text{SO}_4/\Gamma\text{M}\Gamma\text{A})$$

$$\omega(\Gamma\text{M}\Gamma\text{A}) = \frac{(V(\text{H}_2\text{SO}_4)K - V(\text{NaOH})K)T(\text{H}_2\text{SO}_4/\Gamma\text{M}\Gamma\text{A})100}{a(\Gamma\text{M}\Gamma\text{A})}\%$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\Gamma\text{M}\Gamma\text{A}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\Gamma\text{M}\Gamma\text{A})}{1000}$$

Заместительное титрование применяется для количественного определения формальдегида и др. препаратов.

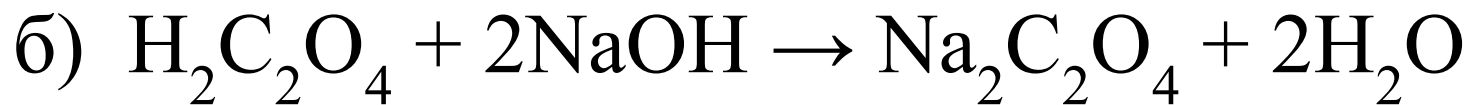
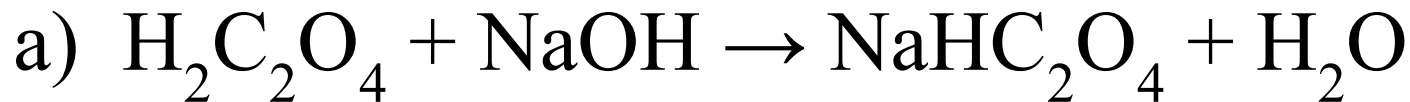
Формальдегид:



$$T(\text{HCl}/\text{Фрд}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Фрд})}{1000}$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})=1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{Фрд})=1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{Фрд})=M(\text{Фрд})$$

Задачи. 1. Рассчитайте фактор эквивалентности щавелевой кислоты в реакциях:



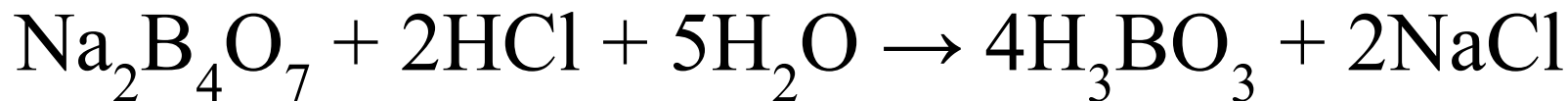
Решение.

(а) $z = 1 \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.$

(б) $z = 2 \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2.$

2. Для стандартизации раствора HCl приготовили раствор установочного вещества, растворив 1,7078 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе на 200 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и поправочный коэффициент раствора HCl, если на титрование 20,00 мл приготовленного раствора израсходовалось 18,24 мл 0,1 н. раствора HCl.

Решение.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)/2 = 190,686 \text{ г/моль}$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{\text{практ}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{мл})}$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{\text{практ}} = \frac{1,7078 \cdot 1000}{190,686 \cdot 200} = 0,0448 \text{ н.}$$

Так как

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})_{\text{практ}} = \frac{0,0448 \cdot 20,00}{18,24} = 0,0491 \text{ н.}$$

$$K = \frac{0,0491}{0,05} = 0,982.$$

3. Титр раствора NaOH равен 0,00400. Рассчитайте титриметрический фактор пересчета по бензойной кислоте.

Решение.

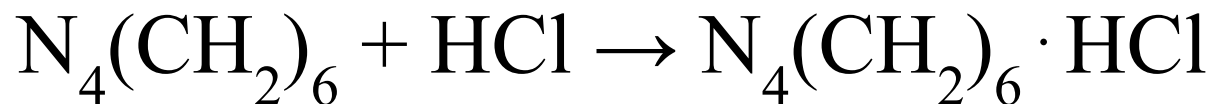
$$T(\text{NaOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{NaOH})}$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 1$$

$$T(\text{NaOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{0,00400 \cdot 122,12}{40} = 0,012212 \text{ г/мл.}$$

4. Рассчитайте массу ГМТА, если на титрование было затрачено 20,80 мл 0,1 н. раствора HCl (K=0,985).

$$M(\text{ГМТА}) = 140,19 \text{ г/моль.}$$



$$m(\text{ГМТА}) = V(\text{HCl}) \cdot K \cdot T(\text{HCl/ГМТА})$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА}) = 1$$

$$T(\text{HCl/ГМТА}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{ГМТА})}{1000}$$

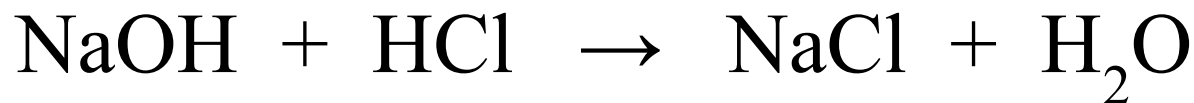
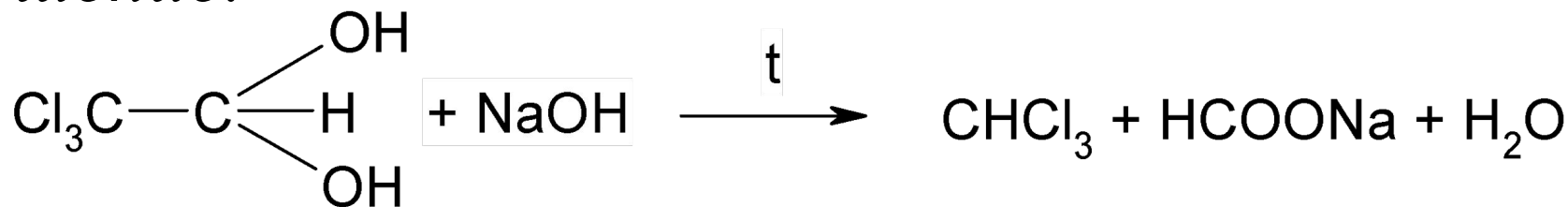
$$T(\text{HCl}/\text{ГМТА}) = \frac{0,1 \cdot 140,19}{1000} = 0,014019$$

$$m(\text{ГМТА}) = 20,80 \cdot 0,985 \cdot 0,014019 = 0,2872 \text{ (г)}$$

5. Рассчитайте массовую долю (%) хлоралгидрата, если после растворения навески препарата массой 0,2836 г в 35 мл 0,1 н. раствора NaOH ($K=0,990$) на титрование его избытка было затрачено 17,50 мл 0,1 н. раствора HCl ($K=1,010$).

$$M(X_{\Gamma}) = 165,40 \text{ г/моль.}$$

Решение.



остаток

$$f_{\text{ЭКВ}}(X_{\Gamma}) = 1 ; M_{\text{ЭКВ}}(X_{\Gamma}) = M(X_{\Gamma})$$

$$\omega(X_{\Gamma}) = \frac{(V(\text{NaOH})_{\text{K}} - V(\text{HCl})_{\text{K}}) T(\text{HCl}/X_{\Gamma})}{a(X_{\Gamma})} \cdot 100\%$$

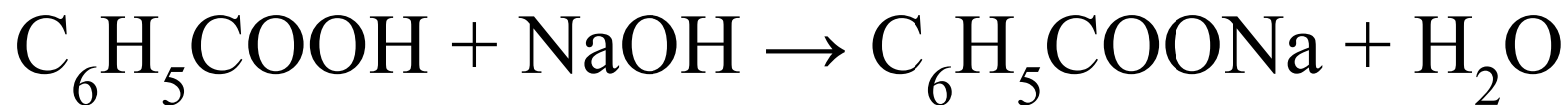
$$T(\text{HCl}/X_{\Gamma}) = \frac{C_{\text{эKB}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{эKB}}(X_{\Gamma})}{1000} = \frac{0,1 \cdot 165,40}{1000} = 0,016540$$

$$\omega(X_{\Gamma}) = \frac{(35 \cdot 0,990 - 17,50 \cdot 1,010) \cdot 0,016540 \cdot 100}{0,2836} = 99,00\%$$

6. Сколько мл 0,1 н. раствора NaOH ($K=1,015$) потребуется на титрование 0,2174 г бензойной кислоты, содержащей 0,56% индифферентных примесей?

$$M(C_6H_5COOH) = 122,12 \text{ г/моль.}$$

Решение.



$$\omega(\text{Б.к.}) = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot K \cdot T(\text{NaOH/Б.к.}) \cdot 100}{a(\text{Б.к.})} \%$$

$$T(\text{NaOH/Б.к.}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Б.к.})}{1000}$$

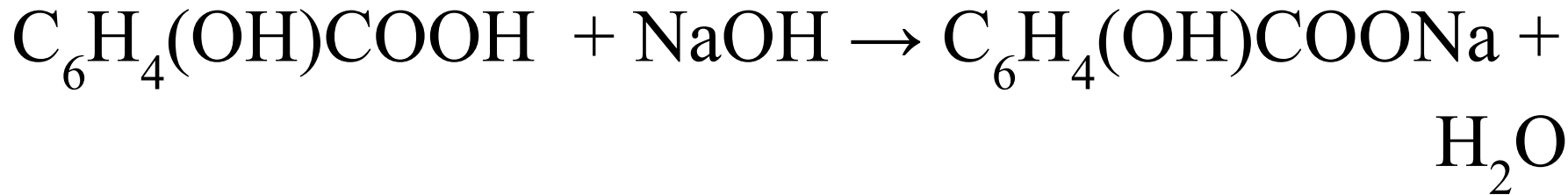
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Б.к.}) = 1 ; M_{\text{ЭКВ}}(\text{Б.к.}) = M(\text{Б.к.})$$

$$100 - 0,56 = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot 1,015 \cdot 0,012212 \cdot 100}{0,2174}$$

$$T(\text{NaOH}/\text{Б.к.}) = \frac{0,1 \cdot 122,12}{1000} = 0,012212$$

$$V(\text{NaOH}) = 17,44 \text{ (мл)}.$$

7. Рассчитайте массовую долю (%) салициловой кислоты в препарате, если на титрование 0,1518 г препарата было израсходовано 21,78 мл 0,05 н. раствора NaOH ($K=1,008$), на титрование в контрольном опыте израсходовано 0,06 мл 0,05 н. раствора NaOH.
 $M(C_6H_4(OH)COOH) = 138,12$ г/моль.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{С.к.}) = 1 ; M_{\text{ЭКВ}}(\text{С.к.}) = M(\text{С.к.})$$

$$\omega(\text{C.к.}) = \frac{(V(\text{NaOH})_{\text{оп}} - V(\text{NaOH})_{\text{к.оп}}) \cdot K \cdot T(\text{NaOH/C.к.}) \cdot 100}{a(\text{Б.к.})} \%$$

$$T(\text{NaOH/C.к.}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{C.к.})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 138,12}{1000} =$$
$$= 0,006906$$

$$\omega(\text{C.к.}) = \frac{(21,78 - 0,06) \cdot 1,008 \cdot 0,006906 \cdot 100}{0,1518} =$$
$$= 99,60 \%$$

Спасибо за внимание!