

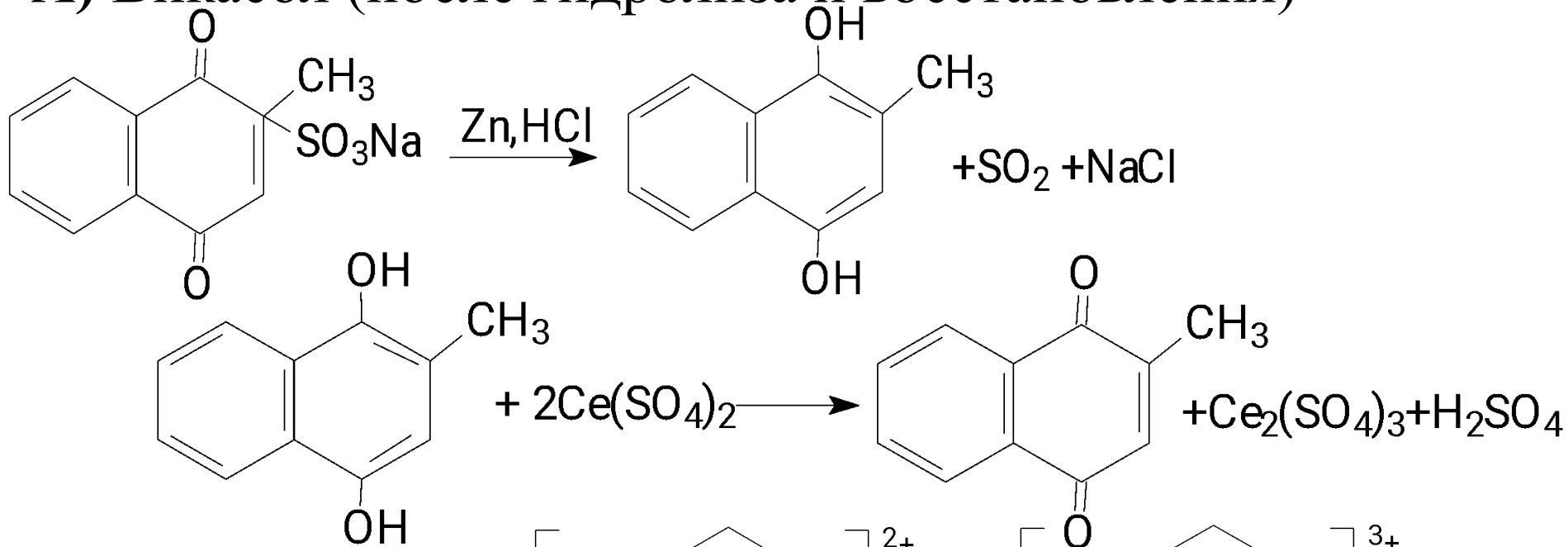
**МЕТОДЫ  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО  
АНАЛИЗА ЛВ  
И ВАРИАНТЫ методов**

# МЕТОД ЦЕРИМЕТРИИ

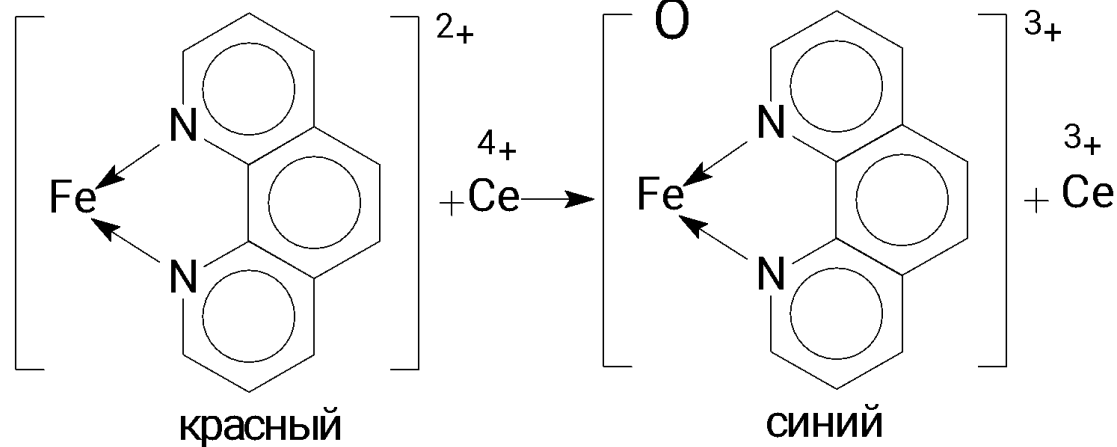
(метод окислительно-восстановительного титрования)

## 1. Вариант прямого титрования

### А) Викасол (после гидролиза и восстановления)

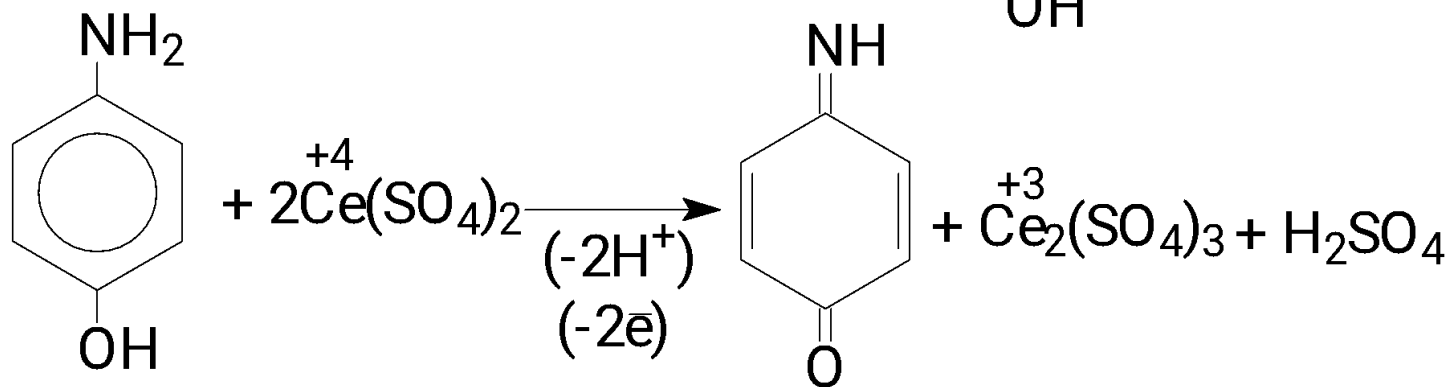
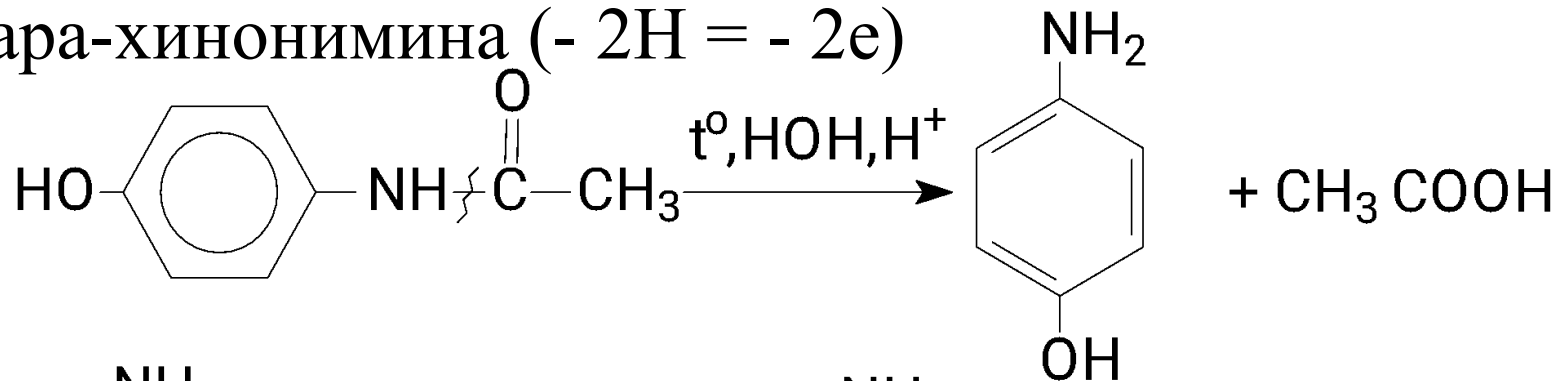


Индикатор  
ортофенантролин  
Э=1/2Моль

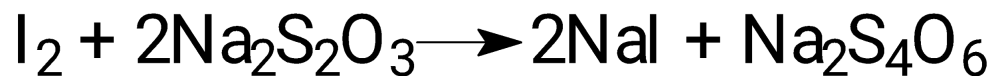
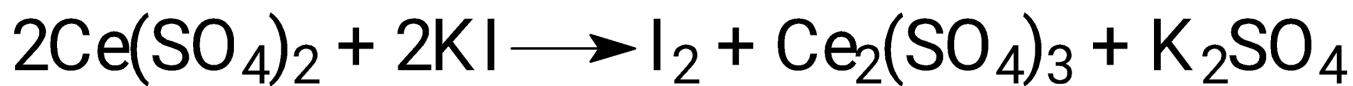


# 1. Вариант обратного титрования

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



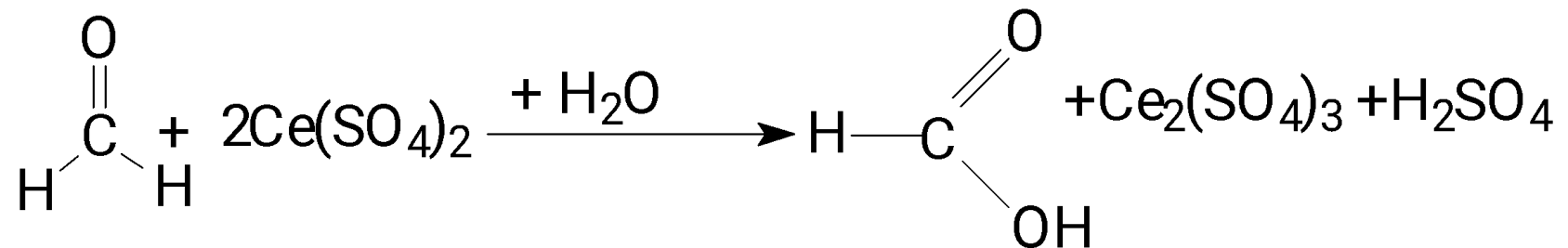
Избыток церия сульфата определяют йодометрически



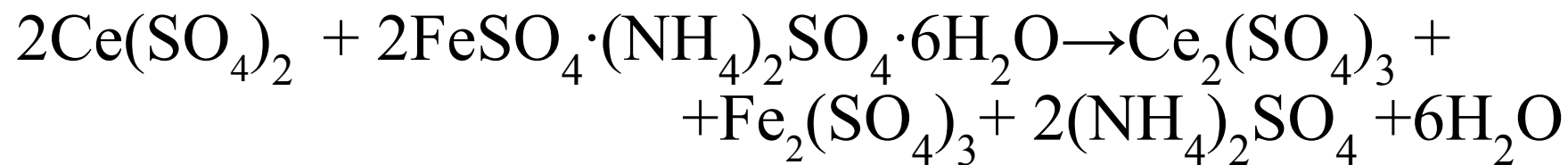
$\text{Э} = \frac{1}{2}$  Моль

Продолжение

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



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



# МЕТОД БРОМАТРИИ

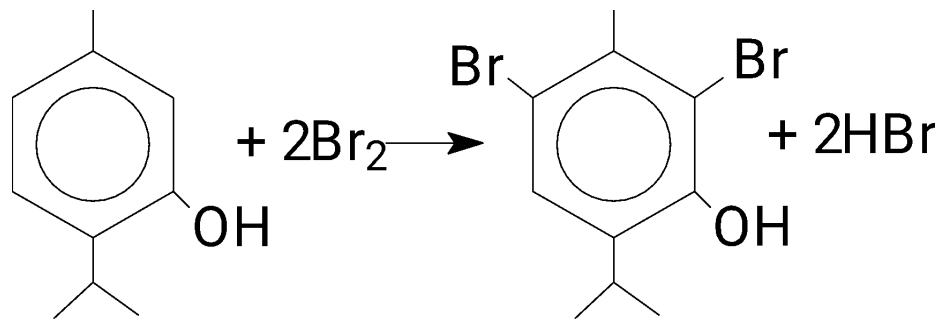
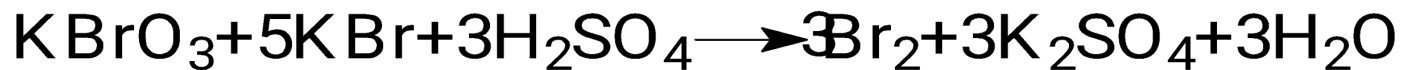
(окислительно-восстановительного титрования)

## 1. Вариант прямого титрования (реакция Se)

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

$\mathcal{E}=1/4$  Моль

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

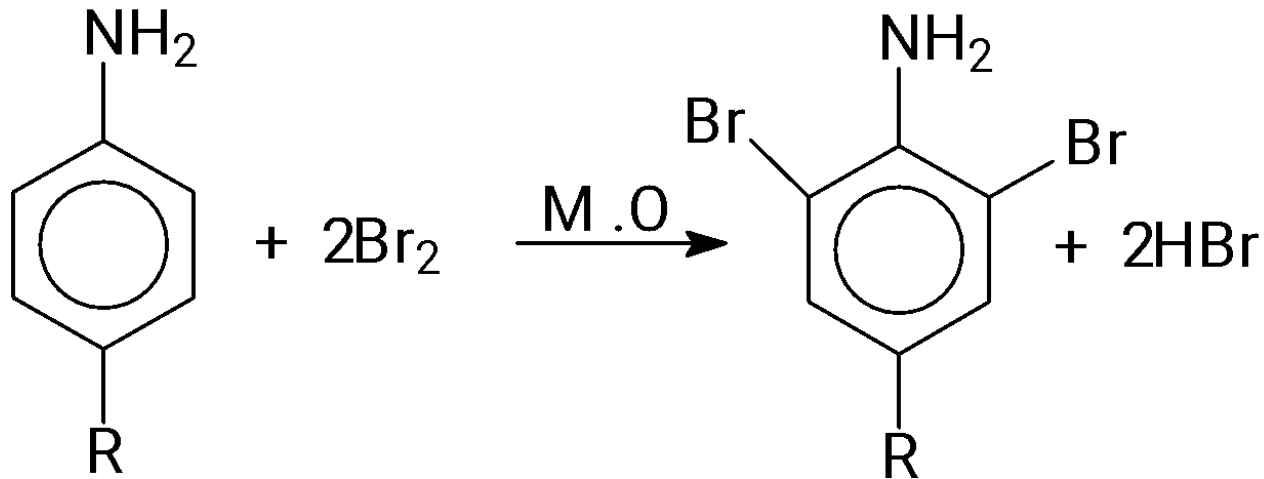
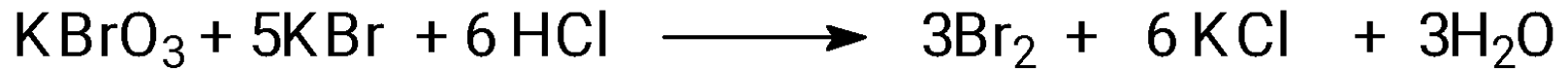


**Б)** Ароматические первичные аминопроизводные ЛВ окисляются бромом на первой стадии метода при **стоянии** с бромат-бромидной смесью и получается завышенный результат

-новокаин и др. ЛВ ПАБК, Э=1/4 Моль

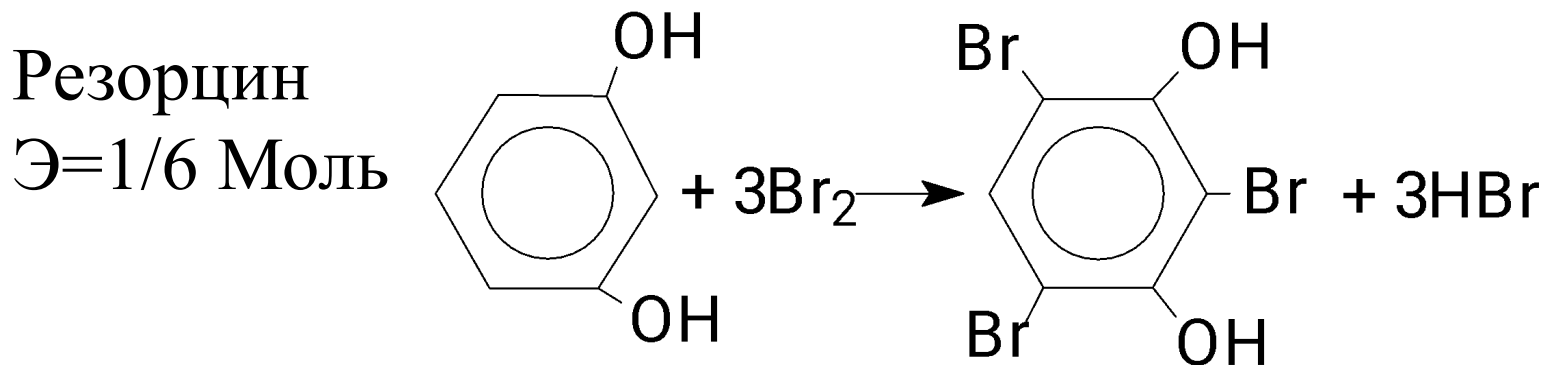
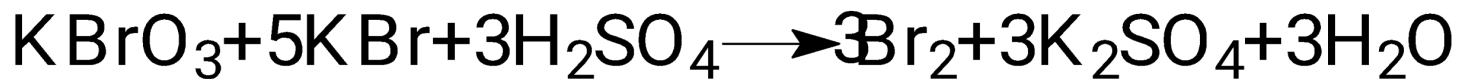
-сульфаниламиды (норсульфазол, стрептоцид и др.)

Э=1/4Моль

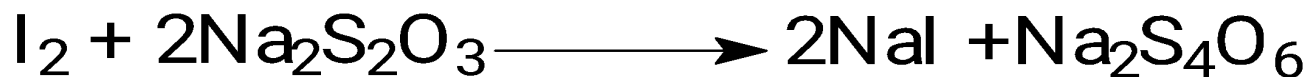
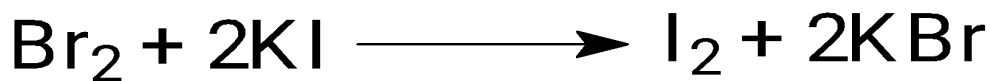


## 2. Вариант обратного титрования (реакции Se)

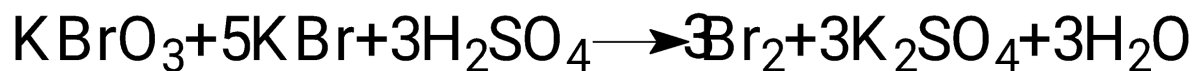
А) ЛВ фенолов (фенол, резорцин, синестрол и др.)



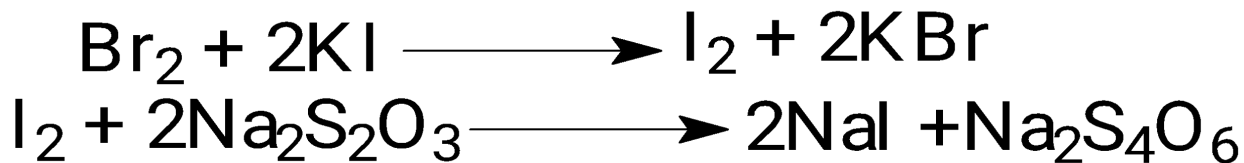
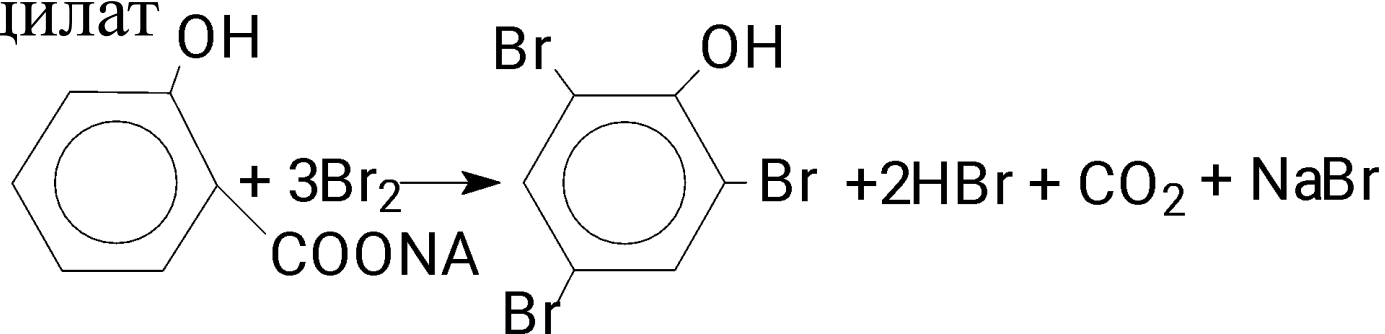
Избыток брома определяется йодометрическим методом



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



Натрия салицилат



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

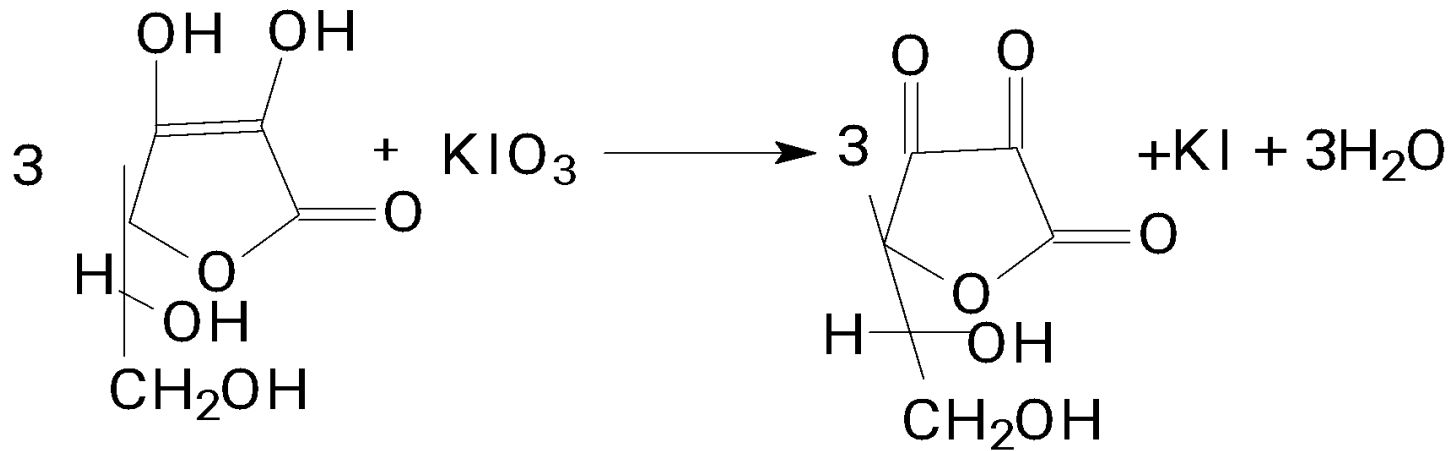


# МЕТОД ЙОДАТОМЕТРИИ

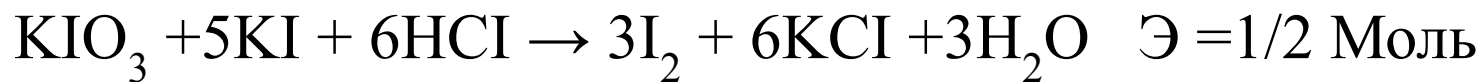
(ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ)

## 1. Вариант прямого титрования

А) Лактоны полиоксикислот- аскорбиновая кислота



В точке эквивалентности (крахмал с I<sub>2</sub> дает синее окраш.)



**Примеров варианта обратного титрования на 3 курсе - нет**

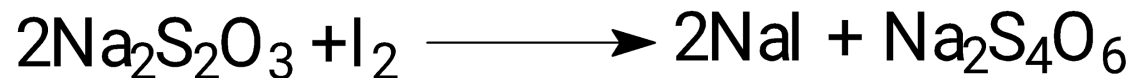
# МЕТОД ЙОДОМЕТРИИ

(окислительно-восстановительного титрования)

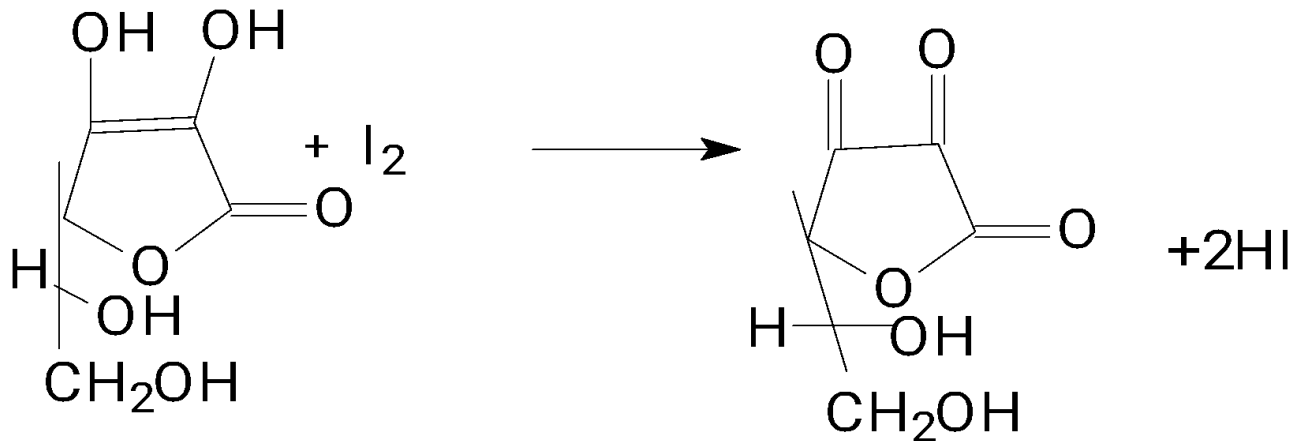
## 1. Вариант прямого титрования

### А) Тиосульфат натрия (Э = 1 Моль)

2 экв.

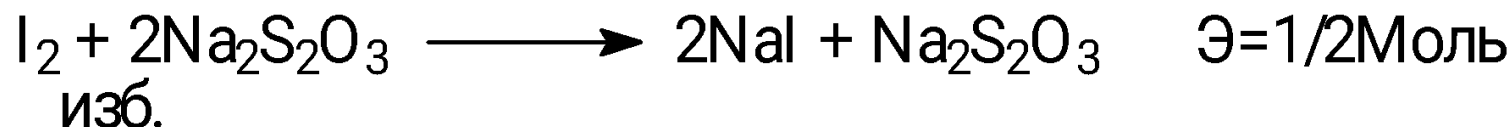
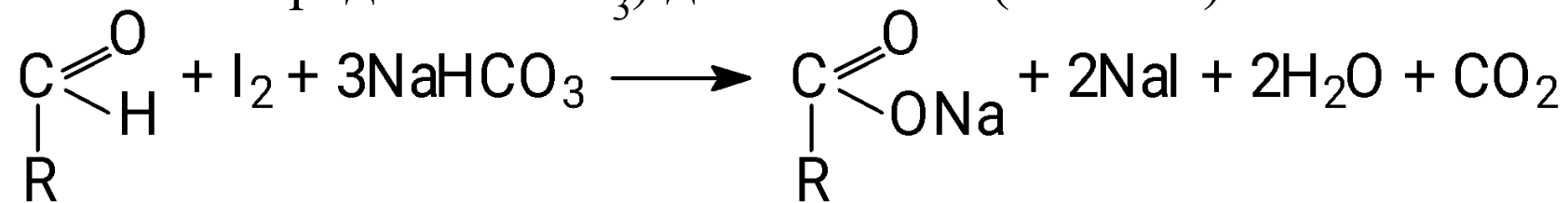


### Б) Кислота аскорбиновая, инд. крахмал (Э = 1/2 Моль)



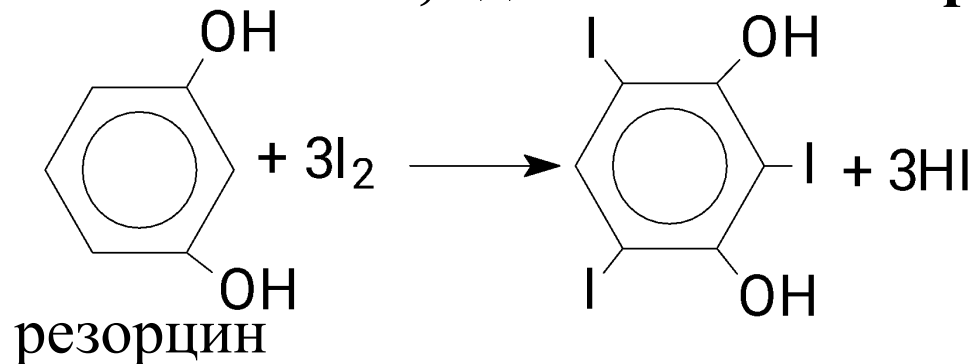
## 2. Вариант обратного титрования

А) Альдегидопроизводные ЛВ, окисление в щелочной среде (формальдегид, хлоралгидрат в среде NaOH, глюкоза в среде NaHCO<sub>3</sub>) до кислоты (т.е. – 2e)



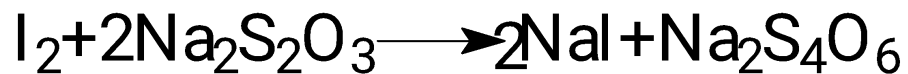
Б) Фенолопроизводные (фенол и др., салициловая к-та и ее производ. – без декарбоксилирования, перв. аром. амины –новокаин и др. ПАБК, стрептоцид и др. СА), реакция *Se*

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



Эрезорцина = 1/6 Моль

изб.

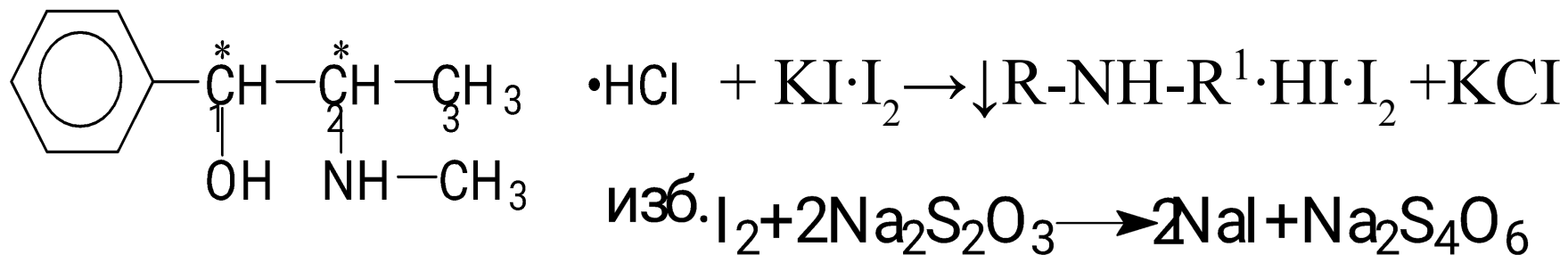


**В) Вариант обратного титрования для органических оснований:** первичных –норадреналин, вторичных – эфедрин и др. арилалкиламины, третичных –димедрол, новокаин и др. ПАБК, лидокаин и др. ацетанилиды и т.д.

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

$\Xi = 1/2n$  Моль, где  $n = 1, 2$  и т.д. у разных оснований ЛВ

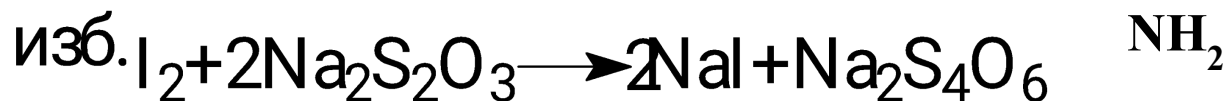
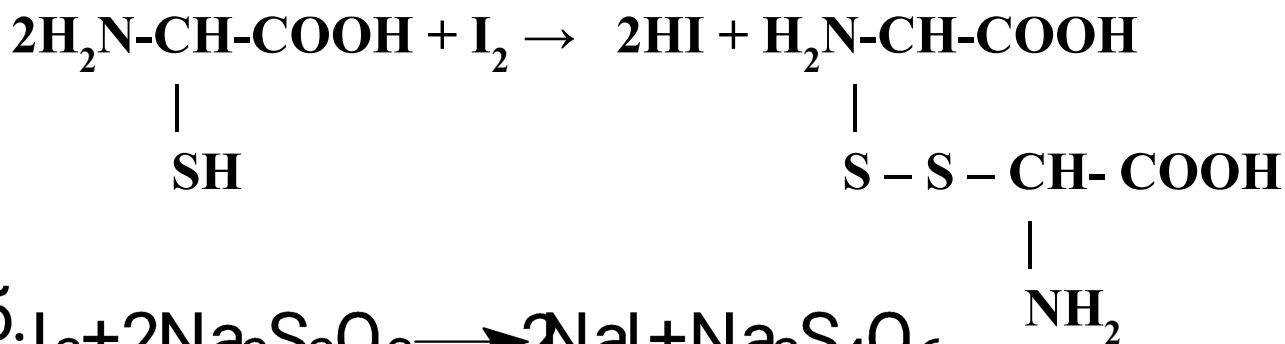
Эфедрина г/хл  $n = 1$ , поэтому  $\Xi = 1/2$  Моль



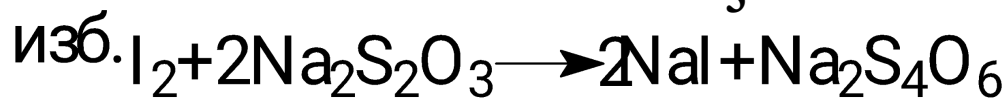
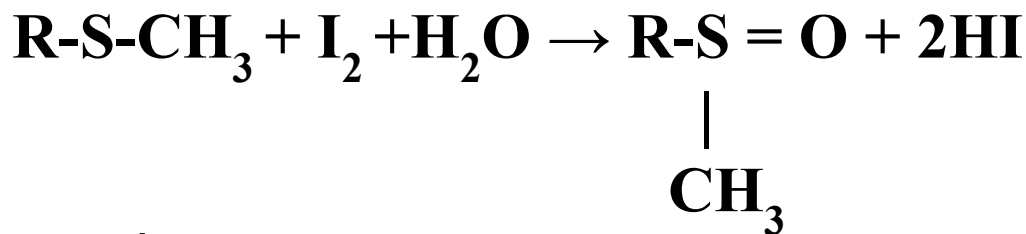
**Г) Природные пенициллины – окисление продуктов гидролиза**

Д) Алифатические серосодержащие аминокислоты (цистеин, метионин), окисление по R-SH или R-S-R<sup>1</sup>

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

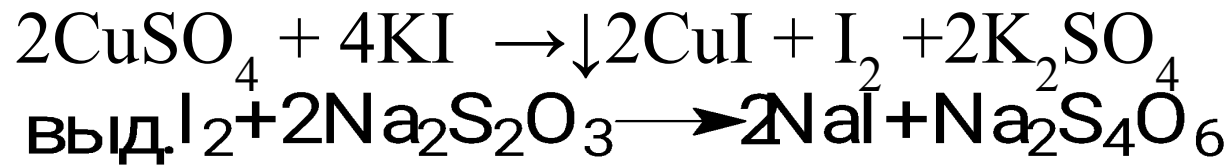


**Метионин**, Э = 1/2 Моль (окисление происходит до сульфоксида путем присоединения кислорода по замещенной тиогруппе -SH, т. е. 1 Моль метионина теряет 2e)

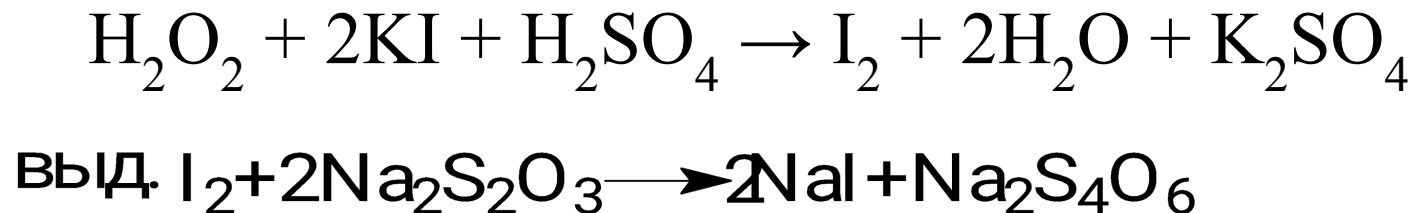


### 3. Вариант косвенного титрования

**Меди сульфат**, выделившийся йод титруют натрия тиосульфатом, восстановление меди(II) до меди(I),  
Э = 1 Моль (+1e)



**Растворы пероксида водорода, гидроперит, магния перекись** (после растворения в минеральной кислоте)  
Э = 1/2 Моль (+2e)

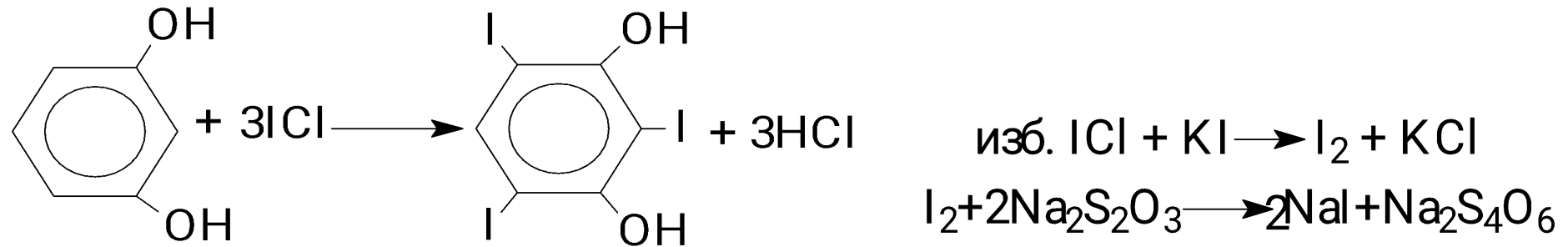


# МЕТОД ЙОДХЛОРИМЕТРИИ

## 1. Вариант обратного титрования

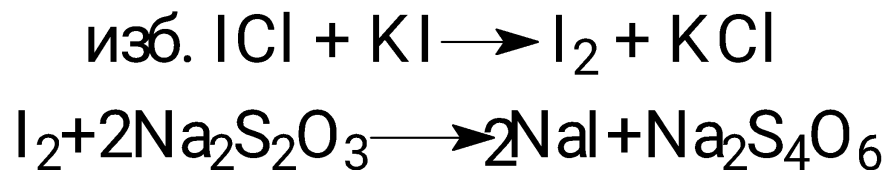
**А) Реакция Se – ЛВ фенолов (резорцин и др.),  
ароматических перв. аминов (новокаин и др. ПАБК,  
пакс –Na, стрептоцид и др. СА)**

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



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

**Димедрол**      RN(C)C.N.Cl>>RN(C)C.N.Cl.ICl  
 $\mathcal{E}$  дим. =  $1/4$  Моль дим.

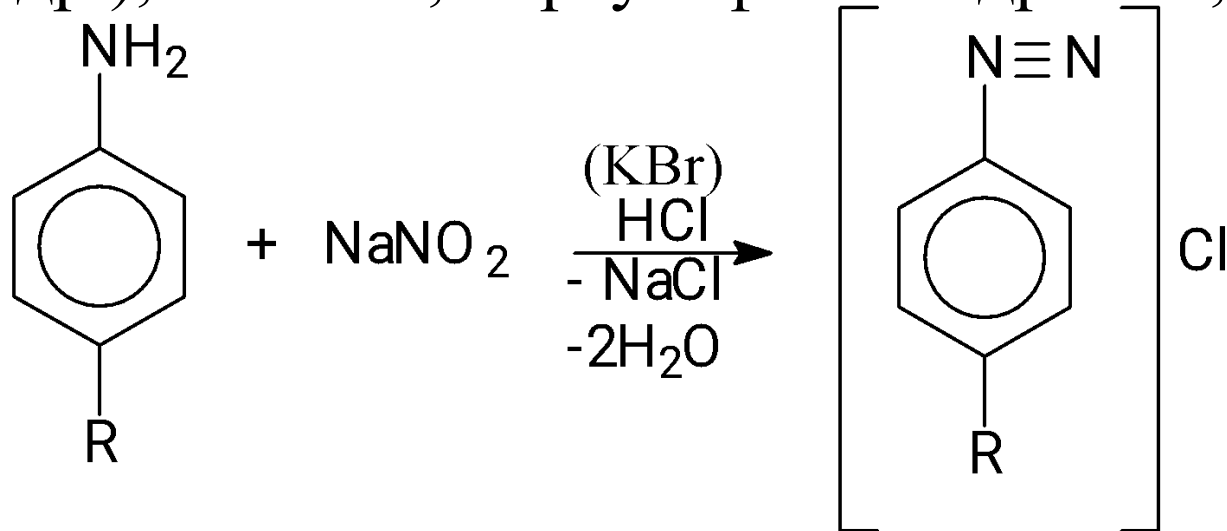


# МЕТОД НИТРИТОМЕТРИИ

(окислительно-восстановительного титрования)

Вариант диазотирования – прямое титрование

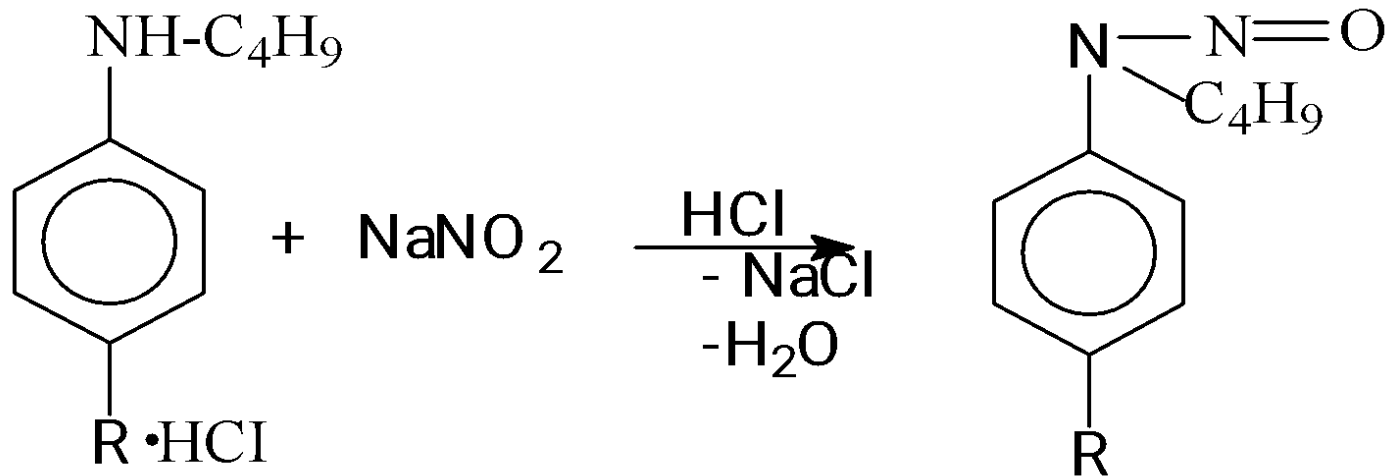
А) Перв. аром. амины – производные ПАБК (анестезин и др.), писк-На, норсульфазол и др. СА, Э = 1 Моль



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



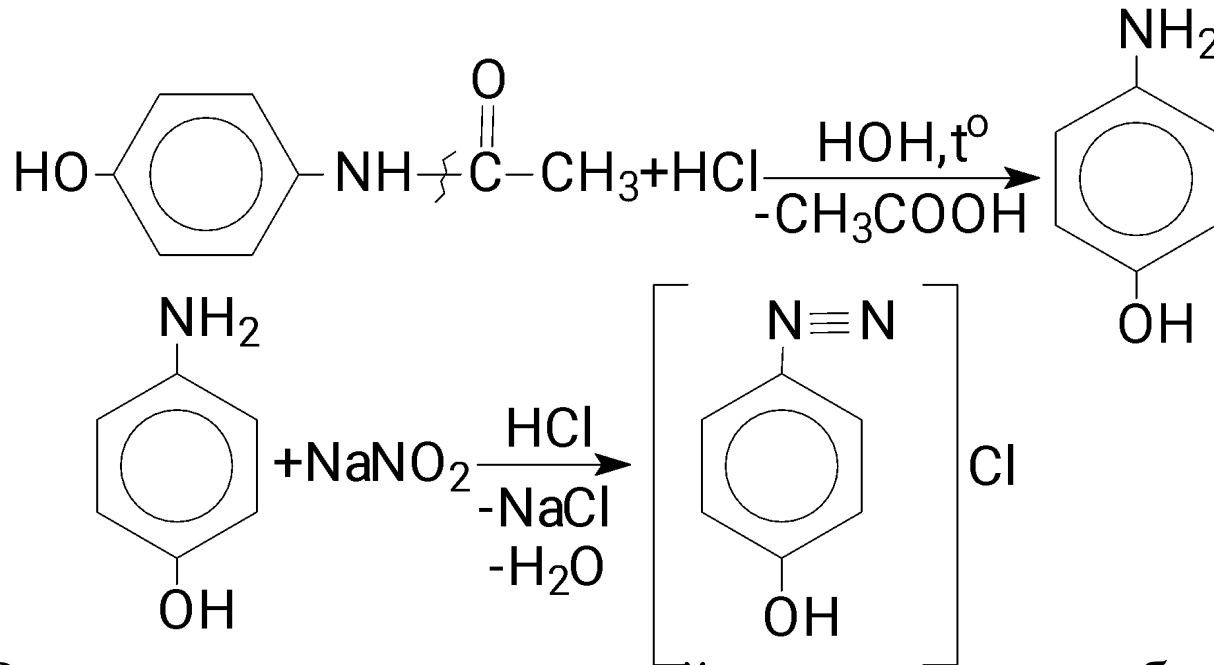
## 2. Вариант нитрозирования (пример – один препарат *дикаин*) – прямое титрование



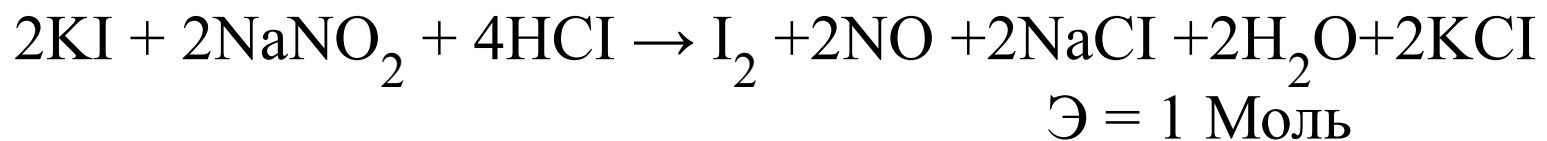
Эпреп. = 1Моль

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

А) ЛВ – лидокаин и др. анестетики, парцетамол



В точке эквивалентности йодкрахмальная бумага окрашивается  
в синий цвет

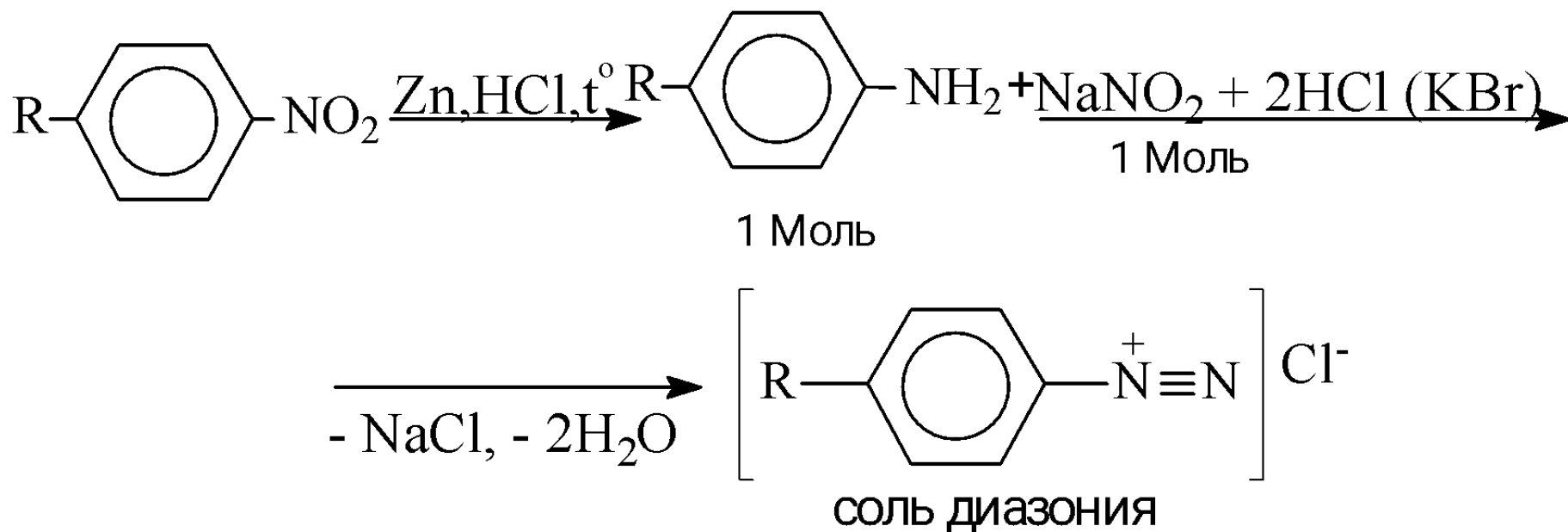


# 4. Вариант косвенного титрования ароматических нитропроизводных после восстановления $\text{Ar-NO}_2$ до $\text{R-NH}_2$

А) Левомецитин и его эфиры,

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

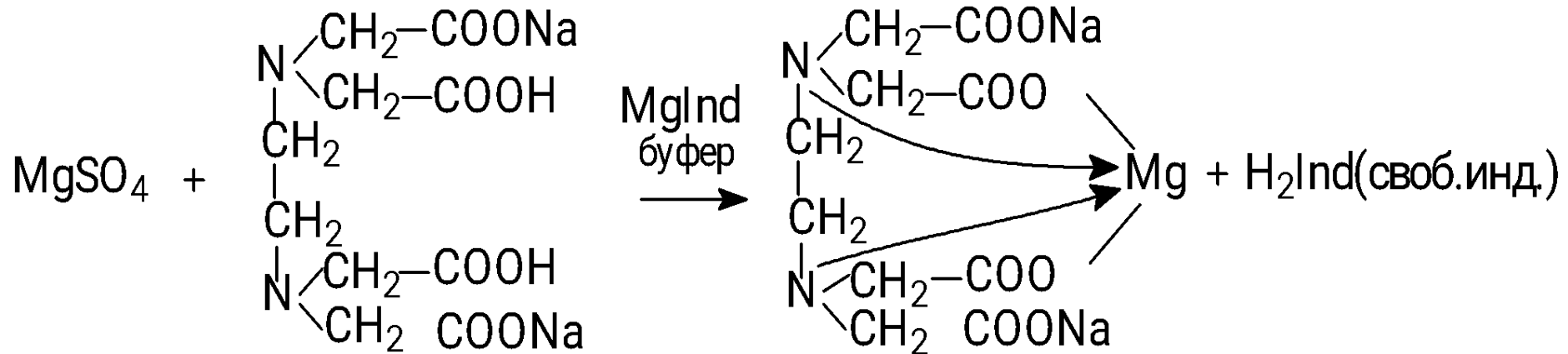
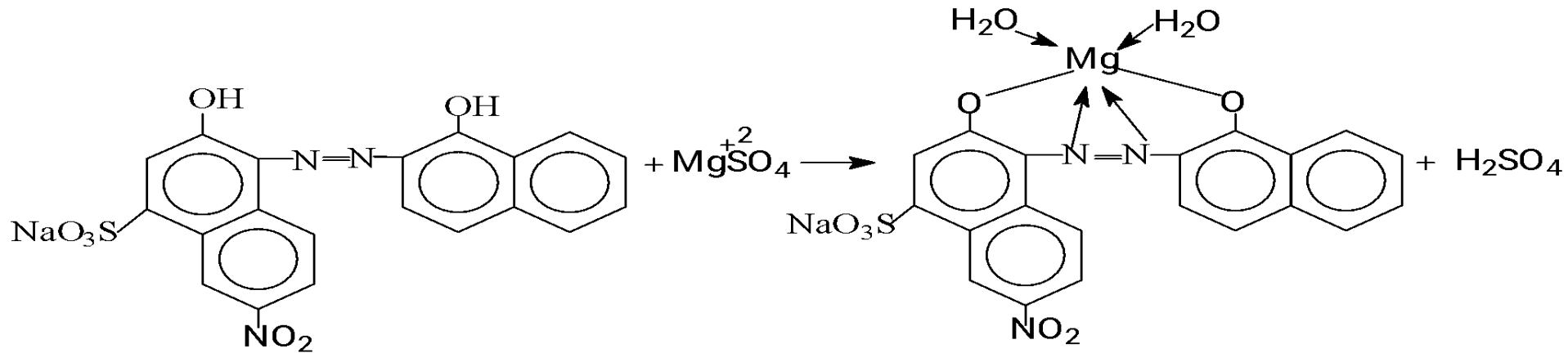
$\text{Э} = 1 \text{ Моль}$



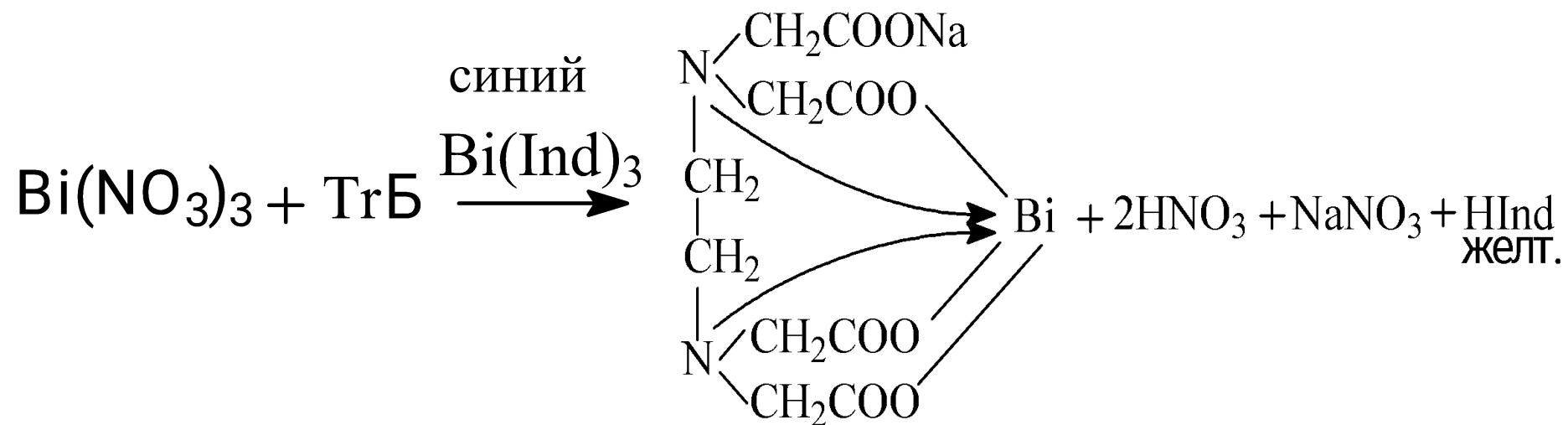
# МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

## 1. Вариант прямого титрования

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



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

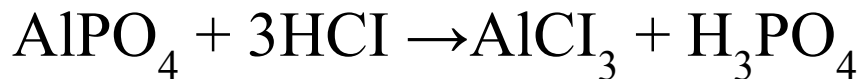


## 2. Вариант обратного титрования солей 3-х валентных металлов

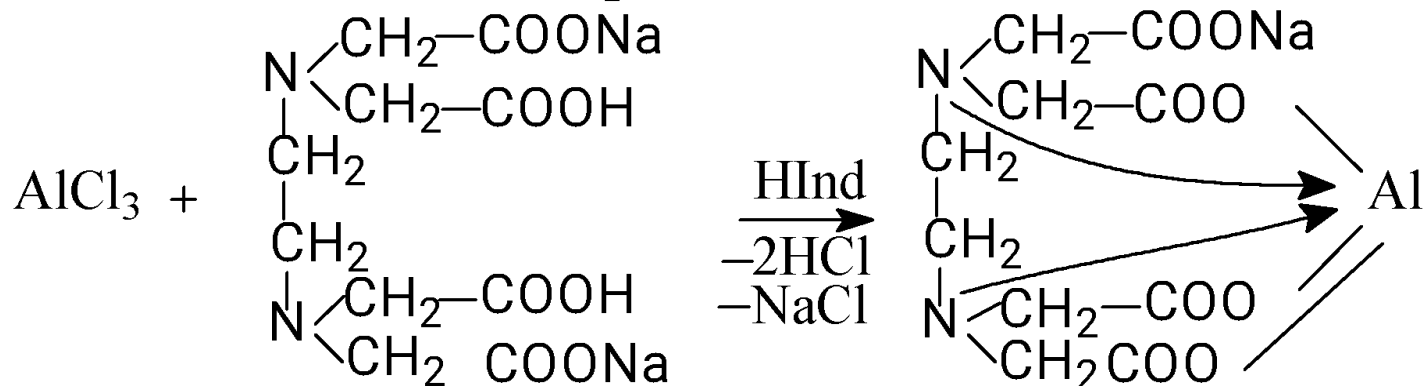
(титров. р-ры: эдетат натрия и свинца нитрат

или цинка сульфат и др. соли тяжелых металлов)

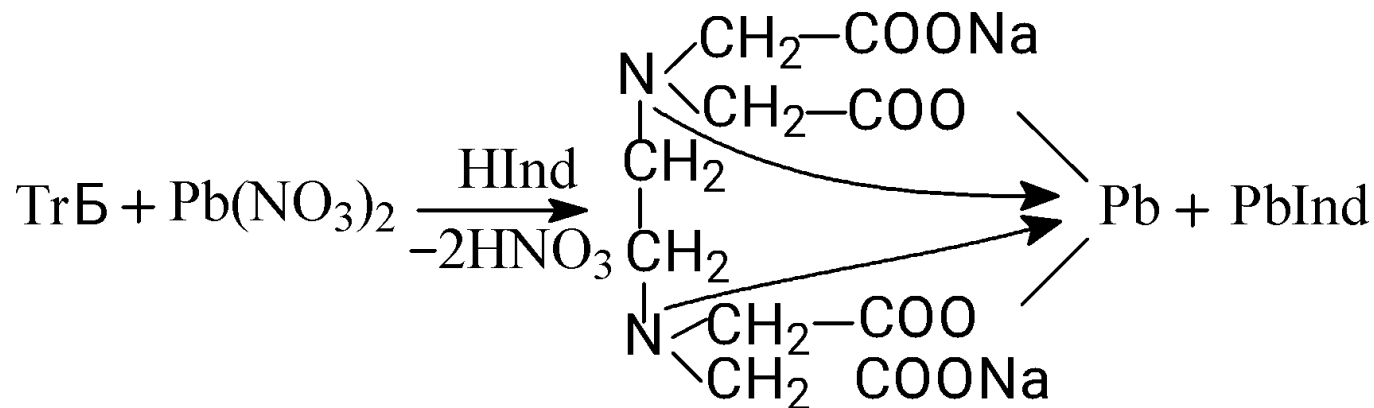
А) **Алюминия фосфат** и гидроксид после растворения в кислоте



1 стадия *избыток титранта*



2 стадия

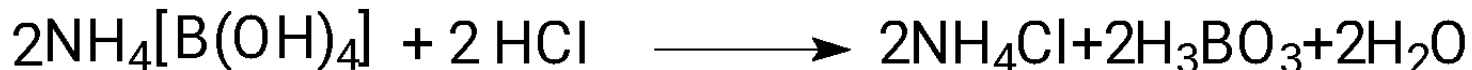
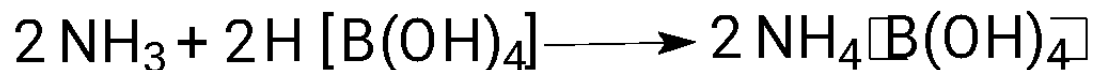
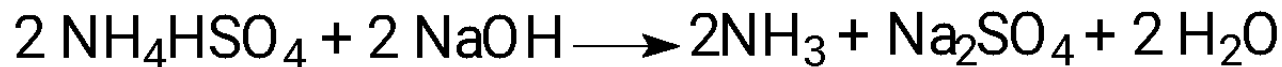
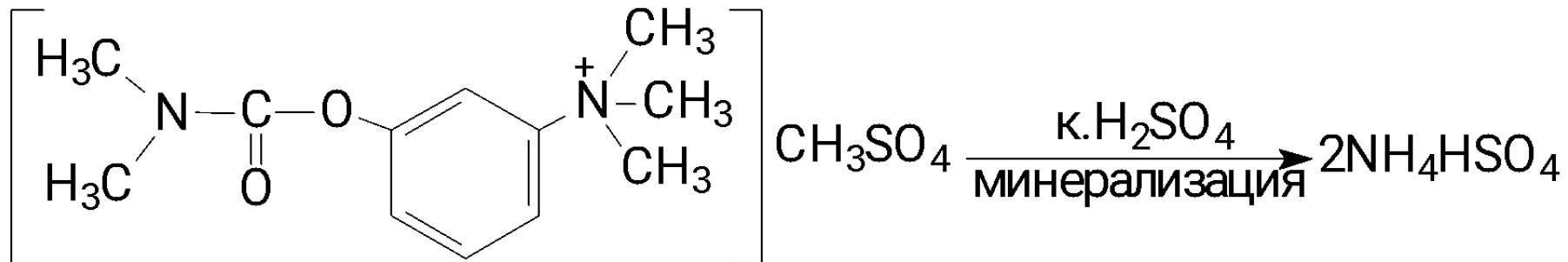


# МЕТОД КЪБЕЛЬДАЛЯ

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

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

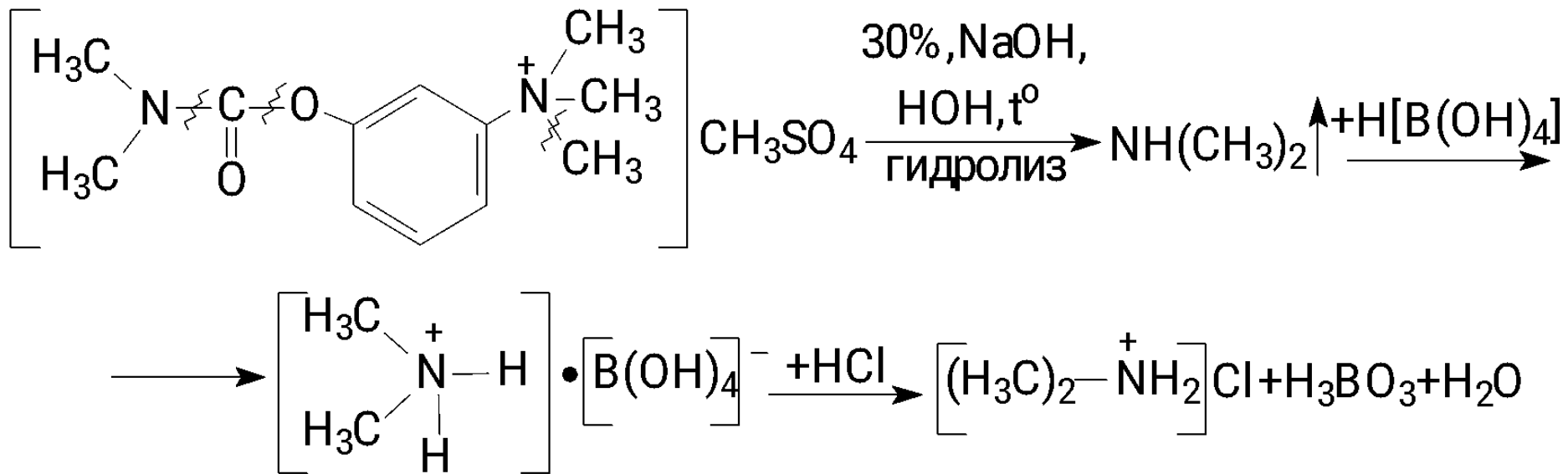
**Прозерин  $\mathcal{E} = 1/2$  Моль**



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

А) Салициламид, прозерин

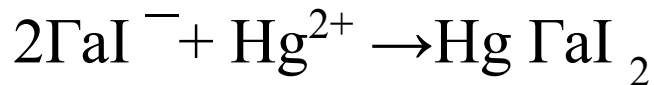
**Прозерин Э=1Моль**





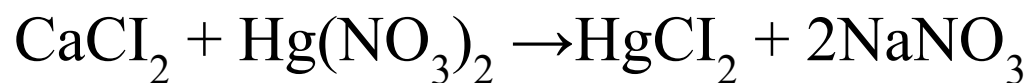
# МЕТОД МЕРКУРИМЕТРИИ (осадительного титрования)

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

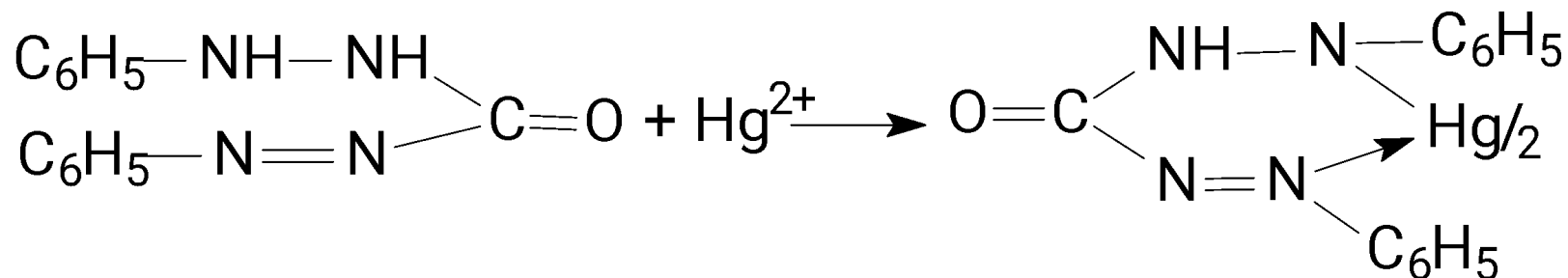


Кальция хлорид, Э = 1/2 Моль

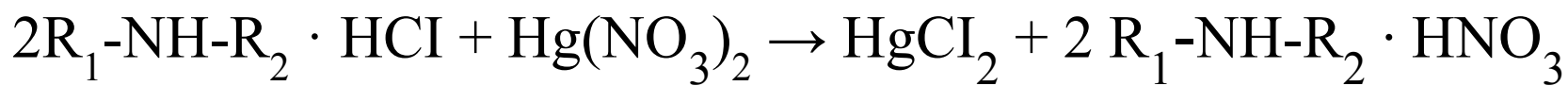
1 Моль 2 эквивалента



Индикатор – дифенилкарбазон, среда – кислая ( $\text{HNO}_3$ )



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



2 Моль

2 эквивалента

Э = 1 Моль (для соли однокислотного основания)

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

## Метод аргентометрии

**Варианты Мора, Фаянса, Фольгарда, Кольтгофа**

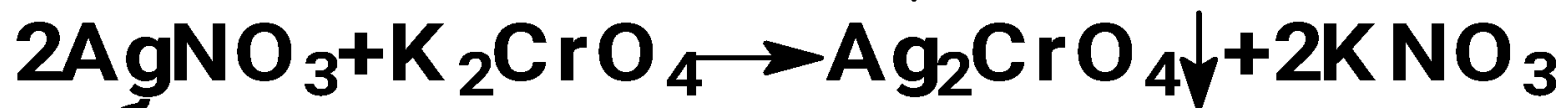
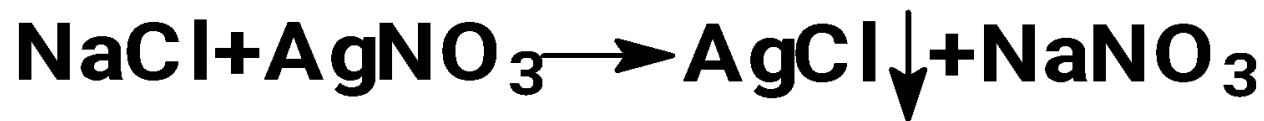
(среда, индикаторы, эквивалент - см. лекцию

«HgI производные неорганической природы» -галогениды калия и натрия, кальция хлорид, HgI соли органических оснований, подобно меркуриметрии)

# Методы аргентометрии

## I. Методы аргентометрии для ЛП неорганической природы

*Метод Мора* -  $Cl^-$ ,  $Br^-$  (ФС)

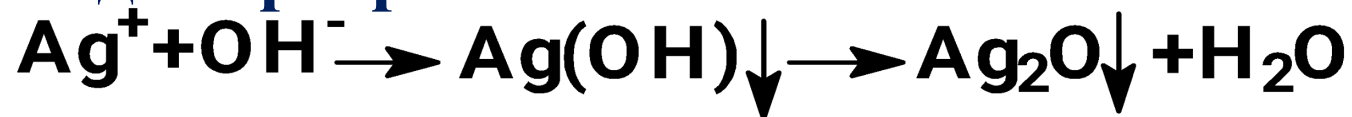


*изб. капля* **красно-оранжевый** Э = 1Моль

- титруют в *нейтральной или слабощелочной среде*

- нельзя в  **$H^+$  среде, т.к.**  $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

- нельзя в **сильно  $OH^-$** , т.к. образуется **черный осадок оксида серебра**

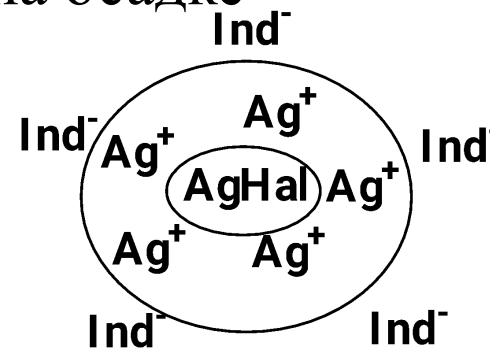
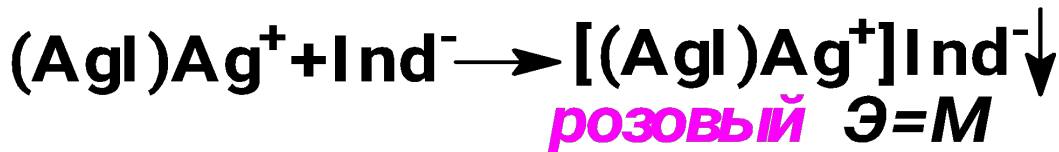
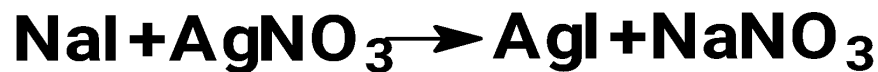


# *Метод Фаянса* – для $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ с адсорбционными индикаторами:

- для  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  - бромфеноловый синий (или  $\text{HInd}$ ) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  разв. (среда)  
в точке эквивалентности осадок  $\text{AgHal}$  окрашивается в **сине-фиолетовый цвет**
- для  $\text{I}^-$  - натрия эозинат (или  $\text{NaInd}$ ) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  разв.,  
в точке экв. осадок окрашивается в **розовый цвет**

Индикатор в растворе диссоциирует на ионы:

$\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^\ominus$  и при титровании в точке эквивалентности происходит адсорбция анионов индикатора на осадке  
 $\text{Э}=1$  Моль



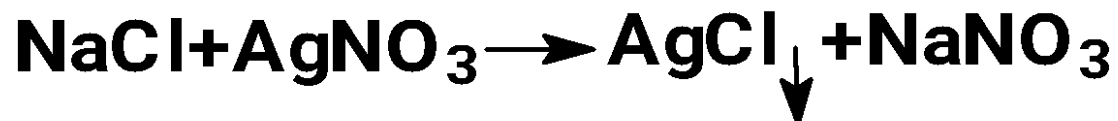
***Метод Фольгарда*** –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (неоф.)

вариант *обратного* титрования,

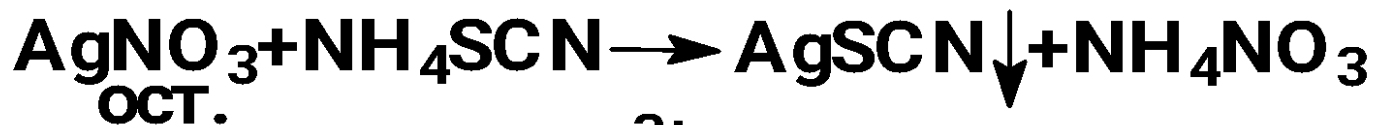
*индикатор* – железоаммониевые квасцы

1 стадия: к раствору препарата добавляют точное избыточное количество титранта (р-р  $\text{AgNO}_3$ )

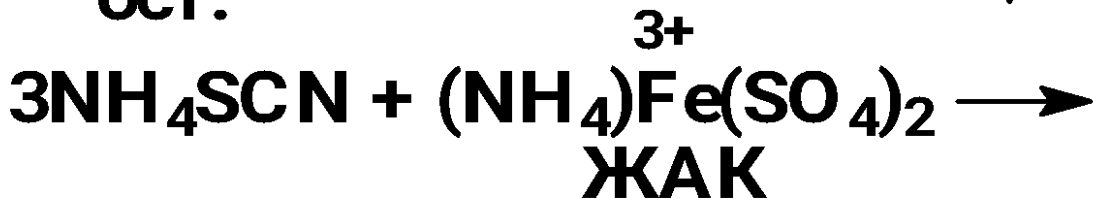
$\text{Э}=1$  Моль



2 стадия-



титрование



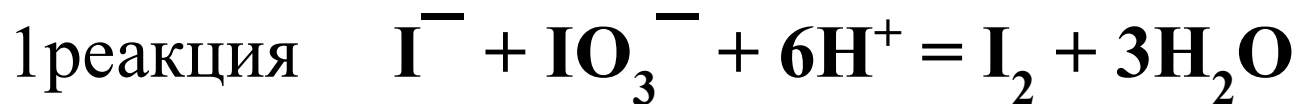
-в точке эквив.



**буро-красный**

## **Метод Кольгофа** – $I^-$ (не мешают $Cl^-$ , $Br^-$ )

*р-р NaI + 0,1н.  $KIO_3$  + крахмал +  $H_2SO_4$  разв. до **синего** окраш-я*



*$I_2 + I^- +$  крахмал = комплекс. соединение типа включения синего цвета*

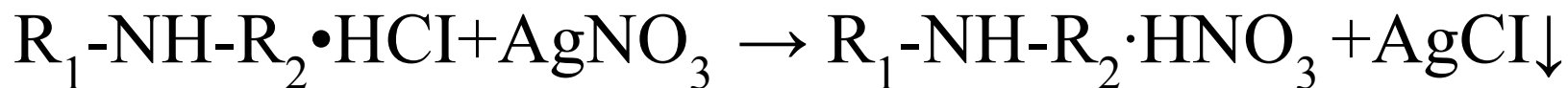
**Затем** титруют 0,1н.  $AgNO_3$  до исчезновения **синего** окрашивания



*В точке эквивалентности 1 реакция идет в обратном направлении и весь иодид ион осаждается нитратом серебра.*

## **II. Методы аргентометрии для лекарственных препаратов – солей галогеноводородных кислот и органических оснований**

Метод Мора и др. варианты



в точке экв.  $2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow \downarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$

**Э=1 Моль,**

т.к. ЛП содержит 1 галогенид ион в составе

**Метод аргентометрии для ЛП , содержащих галоген органически связанный** проводится после дегалогенирования (переведения в галогенид ион), смотри ниже

### III. Аргентометрические методы (*варианты Фаянса, Фольгарда, Мора*) количественного анализа галогенопроизводных органических ЛП

с I, Br, Cl ковалентно (органически) связанными *после дегалогенирования способами:*



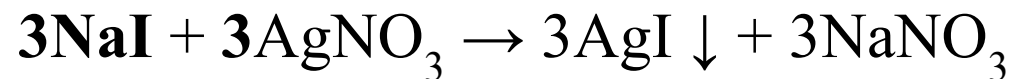
Э препарата = Моль/п,

где п – это число GaI в составе молекулы препарата

*Например для йодоформа:*



Далее титрование по варианту Фаянса, после подкисления кислотой уксусной, индикатор натрия эозинат (  $NaInd$  )



В точке эквивалентности осадок окрашивается в розовый цвет

