

343  
B88

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
NICOLAE TESTEMIȚANU

Facultatea Farmacie  
Catedra Chimie Generală

Grigore BUDU, Silvia MELNIC

## INDICAȚII METODICE

*la lucrările practice și de laborator la chimia analitică cantitativă  
pentru studenții anului II ai facultății Farmacie*

CHIȘINĂU  
2011

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
*NICOLAE TESTEMIȚANU*

Facultatea Farmacie  
Catedra Chimie Generală

Grigore BUDU, Silvia MELNIC

# INDICAȚII METODICE

*la lucrările practice și de laborator la chimia analitică cantitativă  
pentru studenții anului II ai facultății Farmacie*

701382

Universitatea de Stat de  
Medicină și Farmacie  
«Nicolae Testemițanu»  
Biblioteca Științifică Medicală

sl

Chișinău  
Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*  
2011

Aprobat de Consiliul Metodic Central al USMF

*Nicolae Testemițanu, nr.3 din 8.IV. 2011*

**Autori:** *Gr. Budu*, conferențiar universitar, dr.în chimie  
*S. Melnic*, lector superior, dr.în chimie

**Recenzenți:** *L. Chistruga*, conferențiar al catedrei Chimie Generală,  
dr. în chimie

*V. Valica*, șef catedră Chimie Farmaceutică, USMF  
*Nicolae Testemițanu*, dr. în farmacie, profesor

**Redactor:** *Lidia Căssa*

**Machetare computerizată:** *Vera Florea*

#### DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

##### **Budu, Grigore**

Indicații metodice la lucr. pract. și de lab. la chimia analitică cantitativă pentru studenții an. 2 ai fac. Farmacie/ Grigore Budu, Silvia Melnic; Univ. de Stat de Medicină și Farmacie *Nicolae Testemițanu*. – Ch.: CEP *Medicina*, 2011. – 63 p.

Bibliogr.: p. 62 (7 tit.). – 120 ex.

ISBN 978-9975-913-64-5

543(076)

B 88

## INTRODUCERE

Chimia analitică este o disciplină fundamentală cu un pronunțat caracter aplicativ. Bazele teoretice și practice ale acestei discipline pregătesc studentul facultății Farmacie pentru unele discipline de profil (*chimia farmaceutică, chimia toxicologică, controlul medicamentelor, farmacognozia, etc.*) și pentru activitatea profesională a viitorului farmacist.

Disciplina *chimia analitică* este constituită din două părți: chimia analitică calitativă (are drept sarcină stabilirea compoziției calitative a unei substanțe sau a unor amestecuri de substanțe) și chimia analitică cantitativă (are drept scop stabilirea compoziției cantitative a sistemului chimic ce se analizează).

În această culegere de lucrări practice se prezintă două metode clasice de analiză cantitativă: gravimetria și volumetria (titrimetria). Acestea sunt cele mai frecvent utilizate metode *chimice* de analiză cantitativă. Metodele fizico-chimice de analiză calitativă și cantitativă nu sunt prezente în această lucrare studiindu-se separat în semestrul următor.

Indicațiile metodice la aceste lucrări practice și de laborator sunt precedate de planul tematic și calendaristic. Pentru fiecare lucrare sunt enumerate subiectele care trebuie studiate de sine stătător în afară de auditoriu cu indicațiile izvoarelor bibliografice, modul de lucru la efectuarea lucrării concrete de laborator și, când e necesar, modelul de bilet pentru verificarea cunoștințelor studenților.

Izvoarele principale (bibliografia) necesare pentru pregătirea către fiecare lucrare practică sunt indicate imediat după subiectele care trebuie studiate de sine stătător în afara orelor de studiu, fiind cifrate cu numerele 1, 2 și 3. Descifrarea acestor izvoare bibliografice se gasește la sfârșitul acestei lucrări, unde sunt enumerate și alte izvoare suplimentare.

**Planul tematic al lucrărilor practice și de laborator  
la chimia analitică cantitativă**

Nr. săpt.	TEMELE LUCRĂRILOR PRACTICE ȘI DE LABORATOR (3 ore)
1	Analiza gravimetrică: determinarea părții de masă a cenușii sumare și a umidității într-un produs vegetal (sau a apei de cristalizare în clorura de bariu).
2	Analiza gravimetrică: determinarea masei sulfatului de sodiu în soluția de analizat (sau a părții de masă a sulfatului de fier (II) în proba de analizat a sării de fier), determinarea altor săruri.
3	Metode de analiză gravimetrică. Rezolvarea problemelor de calcul. Lucrare de control (seminar).
4	Analiza volumetrică. Vasele de măsurare a volumelor soluțiilor, etalonarea lor.
5	Acidimetria. Prepararea și standardizarea soluției de HCl (soluție titrată de lucru).
6	Acidimetria. Dozarea bazelor (NaOH, NH <sub>3</sub> și a.)
7	Acidimetria. Dozarea NaHCO <sub>3</sub> și Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> în cazul prezenței lor concomitente în soluția de analizat. Dozarea NaOH și Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> în cazul prezenței lor concomitente în soluția de analizat.
8	Alcalimetria. Prepararea și standardizarea soluției titrate de lucru (soluția de NaOH sau KOH). Dozarea sărurilor de amoniu.
9	Lucrare de control: "Volumetria prin reacții acido-bazice".
10	Permanganatometria. Prepararea și standardizarea soluției de KMnO <sub>4</sub> (soluție titrată de lucru). Determinarea masei de sulfat de fier (II) într-o soluție de analizat (sau a concentrației de masă a peroxidului de hidrogen într-o soluție de analizat).
11	Iodometria. Prepararea și standardizarea soluției titrate de lucru de tiosulfat de sodiu. Dozarea oxidanților (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> etc.)
12	Iodometria. Prepararea și standardizarea soluției titrate de lucru (soluția de iod). Dozarea reducătorilor (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , acidului ascorbic, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> și a.).
13	Bromatometria. Dozarea reducătorilor. Bromometria. Dozarea streptocidului sau acidului salicilic.
14	Lucrare de control: "Metode volumetrice prin reacții redox".
15	Volumetria prin reacții de precipitare. Prepararea și standardizarea soluțiilor de AgNO <sub>3</sub> (metoda Mohr), NH <sub>4</sub> SCN (metoda Volhard). Determinarea masei de KBr în soluția de analizat prin metoda tiocianatometrică.

*Continuare*

16	Complexonometria. Prepararea soluției standard de complexonă III. Dozarea sărurilor: CaCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> etc. (sau Mg <sup>2+</sup> și Ca <sup>2+</sup> în cazul prezenței lor concomitente în soluția de analizat).
17	Metode volumetrice prin reacții de precipitare și complexare – seminar (lucrare de control).

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 1

### TEMA: Metode de analiză gravimetrică de separare și eliminare

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

- Balanța analitică și regulile de cântărire (recapitulare din cursul de fizică).
- Esența metodelor de analiză gravimetrică și clasificarea lor.
- Analiza gravimetrică de separare: esența, exemple de dozări, rezolvarea problemelor de calcul.
- Analiza gravimetrică de eliminare (distilare): esența, exemple de dozări, rezolvarea problemelor de calcul.
- Tehnica de lucru la determinarea părții de masă (în %) a apei de cristalizare în BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, a umidității unui produs vegetal și a cenușii sumare într-un produs vegetal.

#### Bibliografie

- P. 152.
- P. 104–108.
- Conspectul prelegerii la temă.

#### II. Lucrare de laborator

Aparate, materiale, reactivi: etuvă (dulap pentru uscare), cuptor cu muflă, balanță tehnică, balanță analitică, greutateți (garnitură de măsură de masă), exicator, fiole cu capac, creuzete, foarfece, clește pentru creuzete, clorură de calciu anhidră, un produs vegetal (floare de tei, romaniță sau alt produs vegetal ce se utilizează în practica farmaceutică), BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O.



**Lucrarea nr. 1.** *Luați cunoștință de caracteristicile balanței analitice și modul de cântărire.*

**Lucrarea nr. 2.** *Determinați partea de masă a umidității unui produs vegetal.*

### Modul de lucru

Se introduce în etuvă, la temperatura  $105^{\circ}\text{C}$ , o fiolă curată și se încălzește până la masa constantă. În caietul de lucrări de laborator se notează masa fiolei goale ( $m_1$ ). La balanța tehnică se cântărește aproximativ 2 g de un produs vegetal, se trece în fiolă și se cântărește precis la balanța analitică ( $m_2$ ). Diferența  $m_2 - m_1 = a$  reprezintă masa probei de analizat. Apoi fiola cu proba de produs vegetal se introduce în etuvă și se încălzește ( $t = 105^{\circ}\text{C}$ ) până la masa constantă ( $m_3$ ). Partea de masă a umidității se calculează din relația

$$\omega(H_2O) = \frac{m(H_2O) \cdot 100}{a} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

**Lucrarea nr. 3.** *Determinați partea de masă (%) a cenușii sumare într-un produs vegetal în raport cu produsul absolut uscat.*

### Modul de lucru

În cuptorul cu muflă, la temperatura  $550^{\circ}\text{C}$ , se introduce un creuzet curat și se calcinează până la masa constantă ( $m_1$ ). La balanța tehnică se ia o probă de produs vegetal (aceiași ca și în lucrarea nr.2) cu masa aproximativ egală cu 1–2 g, se trece în creuzet și se cântărește la balanța analitică ( $m_2$ ). Creuzetul cu proba de produs vegetal se încălzește la becul de gaz sau pe un reșou până la carbonizarea completă, apoi se trece în cuptorul cu muflă și se calcinează ( $t = 550^{\circ}\text{C}$ ) până la masa constantă ( $m_3$ ), evitând cocsificarea rezidului cu pereții creuzetului.

În cazul când după răcire rezidul mai conține particule de cărbune, el se tratează cu câteva picături de soluție de peroxid de hidrogen de 5% și acid azotic concentrat. Apoi se încălzește la baia de apă până la sec și iarăși se calcinează în cuptorul cu muflă până la masa constantă ( $m_3$ ).

Partea de masă a cenușii sumare în raport cu substanța de analizat (produsul vegetal) absolut uscată se calculează din relația:

$$\omega'(cenușa) = \frac{\omega(cenușa) \cdot 100}{100 - \omega(H_2O)} = \frac{m(cenușa) \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot (100 - \omega(H_2O))}$$

unde:  $m(cenușa) = m_3 - m_1$ ;  $a = m_2 - m_1$  – masa probei de analizat de produs vegetal;  $\omega(H_2O)$  – partea de masă (%) a umidității în produsul vegetal (a fost determinată în lucrarea precedentă).

**Lucrarea nr. 4.** *Determinați partea de masă a apei de cristalizare în cristalohidratul  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

### Modul de lucru

Se spală minuțios o fiolă și se pune pentru 30 minute în etuvă, menținând temperatura  $105\text{--}125^{\circ}\text{C}$  (în procesul uscării fiola nu se acoperă cu capacul). Apoi fiola se astupă, se scoate din etuvă și se introduce în exicator. Exicatorul se duce în camera de balanțe și, când fiola s-a răcit până la temperatura camerei, se cântărește (împreună cu capacul). Uscarea și cântărirea continuă până la masa constantă ( $m_1$ ).

După aceasta, se cântărește la balanța tehnică circa 1,5 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , proaspăt recristalizat, se trece în fiolă și se cântărește precis la balanța analitică ( $m_2$ ). Fiola cu proba de analizat și cu capacul așezat de-a curmezișul orificiului ei se pune în etuvă pentru 2 ore, apoi se acoperă cu capacul, se răcește în exicator până la temperatura camerei și se cântărește. Această procedură (uscarea, răcirea și cântărirea) se repetă până când masa fiolei cu proba uscată va deveni constantă ( $m_3$ ).

Partea de masă a apei de cristalizare se calculează din relația:

$$\omega(H_2O) = \frac{m(H_2O) \cdot 100}{a(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

După efectuarea lucrărilor de laborator, fiecare student alcătuieste o dare de seamă, care va cuprinde următoarele puncte: tema, scopul lucrării, esența metodei de analiză, descrierea succintă a modului de lucru, datele experimentale, calculele și concluzia.

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 2

### TEMA: Metoda de analiză gravimetrică de precipitare

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

1. Esența metodei de analiză gravimetrică de precipitare.
2. Calculele în analiza gravimetrică (metoda de precipitare).
3. Tehnica analizei gravimetrice (metoda de precipitare):
  - luarea și dizolvarea probei de analizat;
  - tehnica precipitării;
  - filtrarea și spălarea precipitatelor;
  - obținerea formei de cântărire (gravimetrice).
4. Bazele teoretice ale metodei de analiza gravimetrică de precipitare:
  - factorii care influențează calitatea precipitatelor;
  - cauzele impurificării precipitatelor;
  - alegerea precipitantului;
  - cerințele față de forma de precipitare (sedimentare);
  - condițiile optime de depunere a precipitatelor cristaline;
  - condițiile optime de sedimentare a precipitatelor amorfe;
  - cerințele față de forma de cântărire (gravimetrică).
5. Importanța, avantajele și neajunsurile metodei de analiză gravimetrică de precipitare.

#### Bibliografie

1. P.101–106, 152–164.
2. P.108–118.
3. Conспектul prelegerilor la temă.

#### II. Lucrare de laborator

*Aparate, materiale și reactivi:* etuvă, cuptor cu muflă, balanță tehnică, balanță analitică, greutăți (garnitură de măsuri de masă), exicator, creuzete, clește pentru creuzete, foarfece, hârtie de filtru (panglică albastră și roșie),  $BaCl_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $\alpha$ -dimetilgloximă.

**Lucrarea nr. 1. Determinați masa sulfatului de sodiu într-o probă de soluție de analizat.**

Metoda de dozare este bazată pe reacția dintre ionii de sulfat și ionii de bariu, însoțită de formarea precipitatului greu solubil microcristalin al sulfatului de bariu:  $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$ . Precipitatul se filtrează, se spală, se calcinează, se cântărește și se calculează masa sulfatului de sodiu în proba de analizat. Forma de cântărire (gravimetrică) în acest caz este identică celei de precipitare.

Proba soluției de analizat conține atât  $Na_2SO_4$  din care se va obține circa 0,4–0,5 g precipitat  $BaSO_4$ . În baza acestei informații, calculați volumul de soluție de precipitant cu  $c(\frac{1}{2}BaCl_2) = 0,5 \text{ mol/l}$  necesar pentru sedimentarea completă a sulfatului de sodiu. Nu uitați că în practică se ia de 1,5 ori mai mult, deci volumul calculat de soluție de precipitant se înmulțește la 1,5.

#### Modul de lucru

Proba de soluție de analizat de  $Na_2SO_4$  se trece cantitativ într-un pahar de 200–250 ml, se adaugă cca. 80–100 ml apă distilată și se încălzește aproape la fierbere pe un reșou. În alt pahar se ia 5–6 ml soluție de clorură de bariu cu concentrația molară a echivalentului 0,5 mol/l, se diluează cu apă până la 50 ml, se încălzește aproape la fierbere și precaut, cu picătura, agitând soluția (bagheta de sticlă nu trebuie să atingă pereții paharului), se toarnă în soluția încălzită de  $Na_2SO_4$  (paharul se lasă pe reșoul cald, dar deconectat). Îndată ce precipitatul se depune și lichidul deasupra lui se limpezește, se controlează plenitudinea precipitării. În acest scop, la soluția deasupra precipitatului se toarnă pe baghetă 2–3 picături din soluția fierbinte de clorură de bariu. Dacă în acest caz nu se observă o tulburare a soluției, înseamnă că precipitarea este cantitativă (completă). În cazul în care soluția se tulbură, atunci se mai adaugă 0,5–1 ml soluție de precipitant și din nou se controlează plenitudinea precipitării. Adăugarea de precipitant se continuă până când se obține o precipitare cantitativă.

După obținerea precipitării cantitative, paharul se lasă pe reșoul încă cald pentru răcire lentă și maturizarea precipitatului. Peste câteva ore sau chiar la lecția următoare se face decantarea și filtrarea. Pentru filtrare se întrebuițează filtru cu „panglică albastră”. Filtrarea se face decantând

soluția de pe precipitat în filtru pe baghetă și luând seama ca precipitatul să nu fie tulburat. Când soluția din pahar e decantată aproape în întregime, se trece la spălarea precipitatului. În pahar se toarnă circa 20 ml lichid de spălare (apa distilată acidulată cu HCl), precipitatul se tulbură cu bagheta, se lasă pentru limpezire și lichidul se decantează de pe precipitat pe filtru. Decantarea se face cel puțin de trei ori. Impuritățile se spală mai ușor în pahar decât pe filtru. Ulterior, precipitatul se tulbură cu precauție și se toarnă pe filtru. Particulele rămase pe fundul și pereții paharului se îndepărtează cu ajutorul baghetei de sticlă și bucățelelor de hârtie de filtru. Când tot precipitatul este transferat pe filtru, se trece la spălarea lui în pâlnie cu apă distilată. Acest procedeu se prelungește până când picăturile de lichid ce se scurg vor da reacție negativă la ionul de clor cu azotatul de argint. Pentru a obține forma de cântărire, filtru cu precipitatul spălat se transferă într-un creuzet curat cu masă constantă ( $m_1$ ) și cunoscută, se usucă și se calcinează la temperatura 600–800°C circa 40 de minute. Creuzetul cu precipitat, răcit în exicator, se cântărește. Calcinarea și cântărirea precipitatului se repetă până la obținerea unei mase constante ( $m_2$ ):

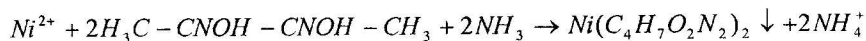
$$m(\text{BaSO}_4) = m_2 - m_1 - \text{masa formei gravimetrice}$$

Formula de calcul al rezultatului analizei:

$$m(\text{Ni}_2\text{SO}_4) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F = m(\text{BaSO}_4) \cdot M(\text{Ni}_2\text{SO}_4) / M(\text{BaSO}_4)$$

**Lucrarea nr. 2. Determinați masa cationului de nichel într-o probă de soluție de sulfat de nichel.**

**Principiul metodei:** Cationul  $\text{Ni}^{2+}$  formează cu  $\alpha$ -dimetilgloxima (reactivul Ciugaev) în mediu neutru sau slab alcalin un precipitat roșu caracteristic, foarte puțin solubil în apă, solubil în mediu acid și în solvenți organici:



Precipitatul, după separarea din mediul de formare (folosind creuzet filtrant), se purifică și se usucă la 120°C, după care se cântărește.

## Modul de lucru

Proba de soluție de analizat de sare de nichel, care conține cca. 0,06–0,08 g  $\text{Ni}^{2+}$ , se trece cantitativ într-un pahar de 200–250 ml, se adaugă cca. 80–100 ml apă și se încălzește la fierbere, după care se adaugă un exces de soluție de dimetilgloximă 1% (aproximativ de 5 ori mai mult decât cantitatea stoechiometrică necesară) și apoi soluție de amoniac, picătură cu picătură, până la miros puternic de amoniac. Soluția fierbinte se filtrează printr-un creuzet filtrant G4 (în prealabil cântărit ( $m_1$ )), se spală cu apa fierbinte, se usucă la 120°C în etuvă la masă constantă ( $m_2$ ).

Calculul se face ținând seama că:

$$m(\text{formei gravimetrice}) = m(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2) = m_2 - m_1$$

$$\text{și } m(\text{Ni}) = m(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2) \cdot \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2)}$$

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 3

### TEMA: Metode de analiză gravimetrică, erorile determinărilor cantitative (lucrare de control)

#### I. Recapitulați următoarele subiecte:

1. Metoda gravimetrică de separare (esența, exemple de dozări, calculul rezultatelor analizei).
2. Metoda gravimetrică de eliminare (esența, exemple de dozări, calculul rezultatelor analizei).
3. Metoda gravimetrică de precipitare:
  - a) *Esența și etapele principale:* luarea probei și dizolvarea ei, alegerea precipitantului, precipitarea, filtrarea și spălarea precipitatului, obținerea formei de cântărire, calculul masei componentului de analizat;
  - b) cerințele față de formele de precipitare și cântărire;
  - c) cauzele impurificării precipitatelor;

- d) condițiile de sedimentare a precipitatelor amorphe și cristaline;  
 e) aplicarea metodelor gravimetrice pentru dozarea substanțelor medicamentoase.
4. Erorile determinărilor cantitative (clasificarea lor, justetea și precizia rezultatelor analizei, prelucrarea statistică a rezultatelor analizei).

## II. Rezolvați problemele:

Nr. Nr. 10-1 – 10-35. (vezi | 2 |, p. 107, 108, 115-118).

## III. Studiați și găsiți răspunsurile la testele:

Nr. Nr. 12-1 – 12-26; 13-1 – 13-20. (vezi | 2 |, p. 170-175, 197-201).

### Modelul de bilet la lucrarea de verificare a cunoștințelor studenților la temă:

1. Erori de analiză cantitativă, clasificarea și particularitățile lor.
2. Metoda gravimetrică de precipitare:
  - a) esența, cerințele față de forma de precipitare;
  - b) condițiile de precipitare a precipitatelor cristaline.
3. Problema:

Dintr-o probă de sulfat de zinc tehnic cu masa 1,135 g s-au obținut: 0,5298 g  $Zn_2P_2O_7$  și 0,9052 g  $BaSO_4$ . Să se calculeze părțile de masă (%)  $ZnSO_4$  și  $K_2SO_4$  în produsul tehnic.

#### 4. Teste complement simplu:

a) Din soluția de analizat s-a obținut 0,1625 g precipitat  $ZnNH_4PO_4$  ( $M_r = 178,38$ ). Masa (g) a  $ZnSO_4$  ( $M_r = 161,43$ ) în soluția de analizat este egală cu:

- A. 0,1796;
- B. 0,9047;
- C. 1,1053;
- D. 0,1471;
- E. 1,0000.

b) Factorul gravimetric la determinarea zaharinei  $C_7H_5NO_3S$  ( $M_r = 183$ ) în forma gravimetrică  $BaSO_4$  ( $M_r = 233,43$ ) este egal cu:

- A. 1,2756;
- B. 0,7840;
- C. 0,1371;
- D. 7,2947;
- E. 0,1749.

#### 5. Teste complement multiplu:

a) Scopurile unei analize chimice cantitative sunt:

- A. determinarea compoziției calitative a substanței de analizat;
- B. determinarea raportului de masă a componentelor în sistemul de analizat;
- C. identificarea componentelor sistemului de analizat;
- D. determinarea părții de masă a unei substanțe în sistemul de analizat;
- E. determinarea titrului soluției de analizat.

b) Pentru analiza gravimetrică a clorurii de calciu, ionii de  $Ca^{2+}$  se sedimentează din soluția apoasă în forma de precipitare:

- A.  $CaCO_3$  ( $PS = 3,8 \cdot 10^{-9}$ );
- B.  $CaSO_4$  ( $PS = 2,5 \cdot 10^{-5}$ );
- C.  $CaCrO_4$  ( $PS = 7,1 \cdot 10^{-4}$ );
- D.  $CaC_2O_4$  ( $PS = 2,3 \cdot 10^{-9}$ );
- E.  $CaSiF_6$  ( $PS = 8,1 \cdot 10^{-4}$ ).

### Bibliografie

1. Capitolul 7 (p. 130–150), capitolul 8 (p. 152–180).
2. Capitolul 10 (p. 104–118), capitolul 12 (p. 170–175), capitolul 13 (p. 197–201).
3. Conспектul prelegerilor la temele: erorile determinărilor cantitative, metodele gravimetrice de analiză cantitativă.

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 4

### TEMA: Vase de măsură a volumelor de lichide, etalonarea lor

**Scopul și importanța temei:** a însuși procedeele de lucru cu vasele de măsură și procedeele de verificare a capacității lor; cunoștințele în domeniul teoriei și practicii de utilizare a vaselor de măsură sunt necesare pentru exercitarea corectă a determinărilor analitice atât în cursul de chimie analitică (analiza cantitativă), cât și în cursurile de chimie farmaceutică, farmacognozie și tehnologie a medicamentelor.

## I. Vasele de măsură folosite pentru analiza cantitativă volumetrică – microprelegere

### Subiectele microprelegerii:

1. Măsurarea volumelor de lichide.
2. Vase de măsurare aproximativă a volumelor de lichide (cilindri gradați, pahare gradate).
3. Vase de măsurare precisă a volumelor de lichide (pipete, biurete, baloane cotate).
4. Vase de umplere (cilindri, pahare gradate, baloane cotate) și vase de golire (pipete, biurete).
5. Modalitatea de folosire a vaselor de măsură, erori la măsurarea volumelor de lichide.
6. Verificarea capacității vaselor de măsură (etalonarea lor).
7. Procedeele de bază a analizei volumetrice (titrimetrice).

## II. Lucrare de laborator

### Lucrarea nr. 1. Lucrul cu pipetele și verificarea capacității lor.

Capacitatea reală a pipetei, asemenea oricărui alt vas de măsură, se poate mult deosebi de cea nominală notată pe ea. De aceea înainte de întrebuițare trebuie să fie verificat volumul pipetei prin cântărirea apei ce încapă în ea.

### Modul de lucru

Se cântărește la balanța analitică un balon gol de 100 ml ( $m_1$ ), apoi se scurge apa din pipetă în balon, care se cântărește din nou ( $m_2$ ). Diferența dintre masa balonului cu apă și masa balonului gol constituie masa apei din balon, deci și din pipetă la temperatura dată:

$$m(H_2O) = m_2 - m_1$$

Această operație se repetă de 2–3 ori. Mărimile  $m(H_2O)$  obținute nu trebuie să difere mai mult decât cu 0,005 g. Masa medie a apei din pipetă  $\bar{m}(H_2O)$  și capacitatea reală a pipetei  $V_r$  se calculează după formulele:

$$m(H_2O) = m_2 - m_1$$

$$V_r = \frac{m(H_2O)}{\rho}$$

unde:  $\rho$  – densitatea apei în aer la temperatura dată (tab. I)

## Densitatea apei în aer la diverse temperaturi

Temperatura, °C	Densitatea, g/ml	Temperatura, °C	Densitatea, g/ml
15	0,9979	19	0,9973
16	0,9978	20	0,9972
17	0,9976	21	0,9970
18	0,9975	22	0,9968

Eroarea calibrării capacității se calculează după formula:

$$V = V_r - V_n,$$

unde:  $V_r$  și  $V_n$  – volumul real și nominal al pipetei.

### Lucrarea nr. 2. Lucrul cu baloanele cotate și verificarea capacității lor

Baloanele cotate se etalonează la "umplere", nu ca pipetele "la golire".

Verificarea capacității baloanelor cotate se efectuează în același mod ca în cazul pipetelor, cu deosebirea că cântărirea se face la balanța tehnică. Mărimile  $m(H_2O)$ , obținute la cântăririle repetate, nu trebuie să se deosebească mai mult decât cu 0,02 g.

### Lucrarea nr. 3. Lucrul cu biuretele și verificarea capacității lor

Capacitatea reală a biuretelor și indicațiile diviziunilor lor pot să difere mult de capacitatea nominală și marcările efectuate pe biurete. Deci, și în acest caz, înainte de a ne folosi de vasul de măsură trebuie controlată capacitatea lui, adică exactitatea gradării biuretelor.

### Modul de lucru

Pentru a afla volumul exact al lichidului cuprins între anumite diviziuni ale biuretei, ea se umple cu apă distilată și meniscul ei se stabilește în dreptul diviziunii zero. Apoi sub biuretă se așează un biux, cântărit în prealabil împreună cu capacul său la balanța analitică cu o exactitate de 0,001 g. Din biuretă se lasă să scurgă încet un volum anumit (5 ml) de apă. După aceasta, biuxul se închide cu capacul și se cântărește din nou. Diferența dintre masa biuxului cu apă și masa biuxului gol corespunde masei apei cuprinse în biuretă între diviziunile 0 și 5 la temperatura dată.

Ulterior, biureta se umple din nou cu apă distilată până la diviziunea zero. Apoi se lasă să curgă în biux 10 ml de apă, care se cântăresc. În același mod se cântăresc 15, 20, 25, etc. ml de apă.

Datele experimentale obținute se scriu într-un tabel ce conține coloanele: volumul nominal al biuretei, rezultatele cântăririi, masa apei și capacitatea reală a biuretei referitoare la intervalurile 0–5, 0–10 ml etc.

### III. Întrebări pentru autocontrolul însușirii temei

1. Cu ce scop, la verificarea capacității vaselor de măsură, baloanele (biuxele) cu apă la cântărire se astupă cu capacuri sau dopuri?

2. Prin ce se explică cântărirea baloanelor cotate la balanța tehnică și nu la cea analitică, cum se face la verificarea capacității pipetelor și biuretelor?

3. Cum se calculează volumul real al vasului de măsurat?

4. Cum se calculează eroarea calibrării capacității vaselor de măsură?

## LUCRĂRILE PRACTICE NR. 5-8

### TEMA: Volumetria prin reacții acido-bazice

**Scopul și importanța temei:** a însuși bazele teoretice ale metodei volumetrică prin reacții acido-bazice; a obține deprinderi practice la efectuarea determinărilor substanțelor care manifestă proprietăți de bază sau acid; cunoștințele teoretice și practice referitoare la volumetria prin reacții acido-bazice sunt necesare la studierea ulterioară a metodelor instrumentale de analiză, la studierea obiectelor de profil (chimia farmaceutică, farmacognozia și tehnologia medicamentelor) și în practica de lucru a farmaciștilor.

### LUCRAREA PRACTICĂ NR. 5

#### TEMA: Acidimetria. Prepararea soluției 0,1 molare de HCl și standardizarea ei

**Scopul:** a însuși metodele de preparare a soluțiilor titrate (soluții standard primare și secundare); a însuși metoda de preparare a soluției

standard a titrosubstanței  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  și procedeul de standardizare a soluției de acid clorhidric.

### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

1. Esența metodei titrimetrică (volumetrică) de analiză.
2. Esența metodei volumetrică prin reacții acido-bazice.
3. Modurile numerice de exprimare a compoziției soluțiilor și raportul dintre ele.
4. Soluții titrate, prepararea lor.
5. Acidimetria: esența, soluții titrate de lucru, titrosubstanțele (substanțe etalon).
6. Prepararea soluției titrate de lucru de acid clorhidric cu concentrația egală cu 0,1 mol/l și standardizarea ei prin titrare cu soluția standard primară de tetraborat de sodiu.
7. Curbele de titrare: titrarea bazelor tari cu acizi tari, titrarea sărurilor cu proprietăți de bază slabă cu acizi tari.
8. Indicatori acido-bazici.

### Bibliografie

1. P. 188–189, 200–205, 211–212
2. P. 119–130, 143–145
3. Conspectul prelegerilor la temă

### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

1. Scrieți expresia matematică a legii care stă la baza calculului în volumetrie.
2. Enumerați modurile de exprimare a concentrației soluțiilor, dați explicații;
3. Explicați noțiunile: titrare, soluție titrată, soluție standard primară și secundară, titrosubstanță (substanță standard, substanță etalon), parte-alicotă, punct de echivalență, punct final al titrării, standardizare, volum de echivalență.
4. Enumerați condițiile care trebuie să îndeplinească reacțiile ce stau la baza metodelor volumetrică.
5. Ce este intervalul de viraj și indicele de titrare pT ai indicatorilor?
6. Ce este acidimetria? Ce substanțe pot fi determinate prin această metodă (exemple concrete)?



7. Enumerați câteva soluții titrate de lucru ce pot fi utilizate pentru dozări acidimetrice.

8. Ce titrosubstanțe (substanțe etalon) pot fi folosite la standardizarea soluțiilor de acizi tari? Scrieți formulele echivalențelor lor.

9. În ce constă esența modului de standardizare a soluției de acid clorhidric prin titrare cu soluție de tetraborat de sodiu? Ce indicator folosim?

10. Rezolvați următoarele probleme: 11-1-11-15 ( | 2 | , p.143-145)

## II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr.1. Prepararea soluției de acid clorhidric cu  $c(\text{HCl}) \sim 0,1 \text{ mol/l}$  și  $V(\text{HCl}) = 0,5 \text{ l}$**

HCl nu corespunde cerințelor față de titrosubstanțe (substanțe etalon). De aceea soluția de lucru de acid clorhidric cu  $c(\text{HCl}) \sim 0,1 \text{ mol/l}$  se prepară prin diluarea soluției concentrate cu  $\omega(\text{HCl}) \sim 38-39\%$  și  $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$ .

### Modul de lucru

Mai întâi se calculează concentrația molară a soluției concentrate:

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot \rho}{M(\text{HCl})}$$

Apoi calculăm volumul soluției concentrate de HCl ( $V_1$ ) necesar pentru prepararea soluției cu  $c_2(\text{HCl}) \sim 0,1 \text{ mol/l}$  și  $V_2(\text{HCl}) = 500 \text{ ml}$  după formula:

$$V_1(\text{HCl}) \cdot c_1(\text{HCl}) = c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})$$

$$V_1(\text{HCl}) = \frac{c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{c_1(\text{HCl})}$$

Volumul calculat de acid clorhidric concentrat se măsoară cu o eprubetă gradată sau cu un cilindru mic, se trece într-un vas cu capacitatea de 0,5 l, se adaugă 500 ml de apă distilată și se amestecă bine.

**Lucrarea nr. 2. Prepararea soluției standard primare de tetraborat de sodiu cu  $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol/l}$**

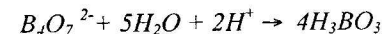
### Modul de lucru

Soluția standard de tetraborat de sodiu se prepară prin cântărirea precisă a masei probei de substanță cristalină  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (care este o substanță etalon), dizolvarea ei în apă și trecerea într-un balon cotat respectiv.

Masa probei se calculează după formula:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_b(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$$

unde:  $V_b$  – volumul balonului cotat;  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – formula echivalentului tetraboratului de sodiu, care corespunde reacției:



Proba de tetraborat de sodiu (borax) cu masa calculată se cântărește la balanța tehnică sau farmaceutică, se trece într-un biux (fiolă) de sticlă curat și uscat și se cântărește la balanța analitică ( $m_1$ ). Conținutul biuxului se trece atent cu ajutorul unei pâlnii uscate în balonul cotat. Biuxul gol (de fapt cu particulele de borax rămase în ea) iarăși se cântărește la balanța analitică ( $m_2$ ). Diferența ( $m_1 - m_2$ ) este masa precisă a probei de borax trecute în balonul cotat.

Pâlnia se spală bine cu apă caldă ( în apă rece boraxul se dizolvă greu), în așa fel, ca toată substanța de pe pereții ei să se dizolve și să se scurgă în balonul cotat.

Ulterior, se adaugă apă în balon până la  $\frac{1}{2}$  din capacitatea lui, se amestecă conținutul balonului prin mișcări line circulare până la dizolvarea completă a boraxului și apoi se lasă în repaus până când lichidul va căpăta temperatura camerei. Numai după acest moment balonul se completează la semn cu apă și se amestecă bine.

Concentrația molară reală (practică)  $c_{pr}$  și factorul de concentrație  $F$  se calculează după formulele:

$$c_{pr}(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_b(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}$$

$$F_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{c_{pr}}{c_{leor}} = \frac{c_{pr}(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{0,1},$$

$$\text{unde: } m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_2$$

**Lucrarea nr. 3. Standardizarea soluției de acid clorhidric prin titrarea cu soluția standard primară de tetraborat de sodiu**

Esența procesului de standardizare constă în titrarea soluției standard primare de borax cu soluția de HCl, concentrația căreia trebuie stabilită (precizată):



În punctul de echivalență în soluție sunt prezente substanțele NaCl și H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Având în vedere ecuația reacției și diluarea soluției la titrare aproximativ de două ori, c(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ~ 0,1 mol/l și pH-ul în punctul de echivalență va fi egal cu:  $\text{pH} \sim \frac{1}{2}(\text{p}K(\text{H}_3\text{BO}_3) + \text{p}c(\text{H}_3\text{BO}_3)) = \frac{1}{2}(9,15 - 1,00) = 5,07$ .

Prin urmare, titrarea poate fi efectuată în prezența unui indicator acido-bazic cu pT apropiat de 5, adică roșu de metil (pT = 5) sau metiloranjul (pT = 4).

### Modul de lucru

În biuretă se toarnă soluție de acid clorhidric cu c(HCl) ~ 0,1 mol/l. Cu ajutorul pipetei se trec în balonul de titrare 10 ml soluție de borax cu concentrația precis cunoscută, se adaugă 1–2 picături soluție de metiloranj și se titrează cu acid clorhidric din biuretă până la schimbarea culorii indicatorului din galben în roz. Titrarea se repetă până la obținerea a trei rezultate care diferă între ele nu mai mult decât cu 0,05 ml.

Pentru stabilirea mai precisă a punctului de echivalență se recomandă de folosit "martor". Pregătirea lui se efectuează în felul următor: la 20 ml de apă se adaugă o picătură de titrant și 2 picături de indicator. La sfârșitul titrării culoarea soluției trebuie să coincidă cu culoarea "martorului".

Formulele de calcul:

$$n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - \text{legea echivalențelor}$$

$$c_{pr.}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{pr.}(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

$$c_{pr.}(\text{HCl}) = \frac{c_{pr.}(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}$$

$$F_{\text{HCl}} = K_{\text{HCl}} = \frac{c_{pr.}(\text{HCl})}{c_{teor.}(\text{HCl})},$$

unde:  $c_{pr.}$  și  $c_{teor.}$  – concentrațiile reale (practice) și teoretice (aproximative) ale soluțiilor respective,  $V(\text{HCl})$  – volumul mediu de soluție ~ 0,1 molară HCl consumat pentru titrarea a 10 ml de soluție standard primară de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>,  $F_{\text{HCl}}$  ( $K_{\text{HCl}}$ ) – factorul de concentrație (coeficientul de corecție) a soluției 0,1 molare de HCl.

$F_{\text{HCl}}$  se poate de calculat direct din legea echivalențelor:

$$F_{\text{HCl}} \cdot c_{pr.}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = F_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot c_{pr.}(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

Întrucât  $c_{teor.}(\text{HCl}) = c_{teor.}(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ , obținem:

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

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 6

### TEMA: Acidimetria. Dozarea bazelor

**Scopul:** a însuși metoda acidimetrică de dozare a bazelor tari și bazelor slabe

#### I. Lucru de sine stătător în auditoriu

Studiați următoarele subiecte:

1. Curbele de titrare a bazelor;
2. Principiile de alegere a indicatorilor în titrimetria acido-bazică. Teoria indicatorilor acido-bazici;
3. Determinarea părții de masă de bază tare NaOH sau KOH într-un model de analizat (esența și tehnica metodei);
4. Determinarea concentrației de masă a soluției de amoniac.

## Bibliografie

1. P. 201–206, 211–212.
2. P. 130–134, 139–143, 145–154 (problemele: 11–16, 11–17, 11–26, 11–30, 11–34, 11–44, 11–66, 11–67).
3. Conспектul prelegerilor la temă.

### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

1. Ce sunt curbele de titrare și saltul de pH la titrare?
2. Care sunt factorii ce influențează saltul de pH la titrare?
3. Definiți noțiunile: intervalul de viraj al indicatorului acido-bazic și indicele de titrare a indicatorului.
4. Care sunt formulele de calcul al pH-ului soluțiilor de baze și acizi tari, bazele slabe și de săruri ale acizilor slabi și bazelor tari?
5. În ce constă esența și tehnica dozării hidroxidului de sodiu?
6. Modalitatea de analiză a soluției de amoniac cu concentrația de masă egală cu 100 g/l (10 g/100 ml).
7. Rezolvați problemele: 11–16, 11–17, 11–26, 11–30, 11–34, 11–44, 11–66, 11–67, ( | 2 | p. 145-154 ).

## II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1. Determinarea părții de masă a hidroxidului de sodiu într-un model tehnic de această substanță**

Bazele alcaline absorb din aer  $\text{CO}_2$ , transformându-se în carbonații respectivi. Din această cauză, hidroxidul de sodiu și soluția lui conține întotdeauna în calitate de impuritate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Acest lucru trebuie de luat în considerare la dozarea bazelor alcaline, deoarece, paralel cu NaOH, se titrează și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  care este o sare cu proprietăți de bază destul de tare.

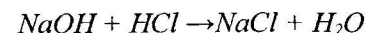
Pentru rezolvarea problemei în cauză se folosesc două metode. Una din ele se bazează pe fixarea ambelor puncte de echivalență pe curba de titrare a lui  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; în cazul celeilalte metode, NaOH este dozat după precipitarea ionilor  $\text{CO}_3^{2-}$  de către ionii de  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Principiul metodei de dozare a NaOH după precipitarea ionilor  $\text{CO}_3^{2-}$**

Într-o probă de bază alcalină ce se analizează se precipită carbonatul cu o soluție de clorură de bariu luată în exces:



după care se determină hidroxidul alcalin în prezența fenolftaleinei:



În aceste condiții de pH, carbonatul de bariu din suspensie nu este atacat de acidul clorhidric.

## Modul de lucru

După formula  $m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})$  se calculează masa aproximativă a modelului de analizat necesară pentru prepararea a 250 ml de soluție de analizat. Concentrația soluției de analizat trebuie aproximativ să fie egală cu concentrația teoretică a titrantului.

Proba de model de analizat se cântărește la balanța tehnică și apoi se precizează la balanța analitică, se trece în balonul cotat de 250 ml și se dizolvă, adăugând apă ce nu conține  $\text{CO}_2$  până la semn, apoi se agită bine.

Se măsoară cu pipeta 10,00 ml de soluție de analizat obținută, se adaugă 2–3 ml soluție de  $\text{BaCl}_2$  cu concentrația molară egală cu 0,5 mol/l și 3–4 picături de fenolftaleină. Fără a filtra precipitatul  $\text{BaCO}_3$ , soluția se titrează cu acid clorhidric, amestecând-o cu precauție, până la dispariția completă a culorii roșii. Titrarea se repetă încă de două ori și apoi se calculează volumul mediu de acid clorhidric consumat.

Partea de masă a hidroxidului de sodiu se determină în modul următor:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{a};$$

$$\omega(\text{NaOH}) = F_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{teor}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot \frac{V_b(\text{NaOH})}{V_p(\text{NaOH})} \cdot \frac{100}{a},$$

unde:  $m(\text{NaOH})$  – masa calculată de NaOH în modelul de analizat, g;  
 $a$  – masa probei modelului de analizat, g.

**Lucrarea nr. 2. Determinarea concentrației de masă a formei medicamentoase de soluție de amoniac cu titrul 0,1 g/ml (100 g/l sau 10 g/100 ml)**

**Principiul metodei:** Amoniacul, bază monoacidă slabă ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), se realizează în farmacie sub formă de soluție cu concentrația de masă 100 g/l (0,1 g/ml sau 10 g/100 ml).

Pentru dozare se aplică metoda directă de titrare cu soluția titrată de acid clorhidric cu  $c_{\text{teor}}(\text{HCl}) = 0,1$  mol/l.



În calitate de indicator se folosește metiloranțul sau roșul de metil, care cuprinde în zona de viraj pH-ul în punctul de echivalență (consultați curba de titrare a bazelor slabe cu acizi tari).

Deoarece concentrația molară (molară a echivalentului) de amoniac în forma medicamentoasă ce se analizează este mai mare decât concentrația titrantului, înainte de titrare, trebuie diluată într-un balon cotate, în așa fel că soluția ce se titrează să aibă aproximativ aceeași concentrație (0,1 mol/l) ca și titrantul. Volumul (ml) necesar de soluție de analizat ( $V_0'$ ) care trebuie diluat într-un balon cotate de 100 ml se calculează din relația:

$$V_0'(sol. NH_3) = \frac{c(NH_3) \cdot V_b'(NH_3) \cdot M(NH_3)}{T'(NH_3) \cdot 10} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 17}{10 \cdot 10} \approx 1,7 \text{ ml},$$

unde:  $T'(NH_3)$  – concentrația de masă a soluției inițiale de amoniac exprimată în g/100 ml;

$V_b'(NH_3)$  – volumul (ml) balonului cotate în care a fost trecut și diluat  $V_0'$  de soluție inițială (ce se analizează) de amoniac.

Formula de mai sus se obține ușor, dacă se are în vedere:

$$n_0(NH_3) = \frac{T'(NH_3) \cdot V_0'(NH_3)}{100 \cdot M(NH_3)} \text{ – cantitatea de substanță } NH_3 \text{ în volumul}$$

$V_0'$  de soluție inițială de analizat;

$$n_1(NH_3) = \frac{c(NH_3) \cdot V_b'(NH_3)}{1000} \text{ – cantitatea de substanță } NH_3 \text{ în balonul cotate}$$

în care a fost trecut  $V_0'$  ml de soluție inițială de analizat.

Deoarece  $n_0 = n_1$ , obținem expresia de mai sus.

### Modul de lucru

Cu o pipetă precisă se iau 1,7 ml soluție de analizat inițială, se toarnă în balonul cotate de 100 ml, se adaugă apă distilată până la semn și se agită atent. Cu pipeta se iau 10 ml din soluția obținută, se trec într-un balon de titrare, se adaugă 2–3 picături de metiloranț și apoi se titrează cu soluție 0,1 molară de HCl până la viraj din galben în portocaliu-roz.

Se titrează de trei ori și se calculează valoarea medie a conținutului de  $NH_3$  în forma medicamentoasă analizată, folosind formula:

$$T'(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{V_0'(NH_3)} \cdot 100 = \frac{F_{HCl} \cdot c_{teor.}(HCl) \cdot V'(HCl)}{1000} \cdot M(NH_3) \cdot \frac{V_b}{V_{pipet}} \cdot \frac{100}{V_0'(NH_3)}$$

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 7

### TEMA: Acidimetria. Dozarea sărurilor și amestecurilor de săruri cu proprietăți bazice

**Scopul:** A obține deprinderi practice de dozare a sărurilor acizilor slabi și bazelor tari ( $Na_2CO_3$ , substanțele medicamentoase  $NaHCO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$  etc.), amestecurilor de  $NaOH$  și  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  și  $Na_2CO_3$ ,  $NaH_2PO_4$  și  $Na_2HPO_4$  etc.

#### 1. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

Studiați următoarele subiecte:

1. Curbele de titrare a bazelor și sărurilor formate din acizi slabi și baze tari.
2. Teoria indicatorilor acido-bazici.
3. Determinarea sărurilor cu proprietăți bazice ( $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ , etc.).
4. Determinarea părților de masă a componentilor  $NaOH$  și  $Na_2CO_3$  în cazul prezenței lor concomitente în modelul de analizat.
5. Determinarea masei de  $NaHCO_3$  și  $Na_2CO_3$  în cazul prezenței lor concomitente în modelul de analizat.

#### Bibliografie

1. P. 201–206, 213–220, 223–225.
2. P. 130–134, 139–143, 147, 148.
3. Conspectul prelegerilor la temă.

### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

1. Care sunt particularitățile curbelor de titrare a sărurilor formate din acizi slabi și baze tari?

2. Care sunt formulele de calcul al pH-ului soluțiilor de săruri formate din acizi slabi și baze tari ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etc.)?

3. În ce constă esența și tehnica dozării  $\text{NaOH}$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în cazul prezenței lor concomitente?

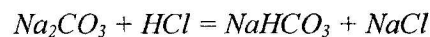
4. În ce constă esența și tehnica dozării  $\text{NaHCO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în cazul prezenței lor concomitente?

5. Rezolvați problemele: 11-18, 11-27, 11-28, 11-29, 11-31, 11-32, 11-33, 11-35, 11-45, 11-67 ( | 2 | , p. 145-155)

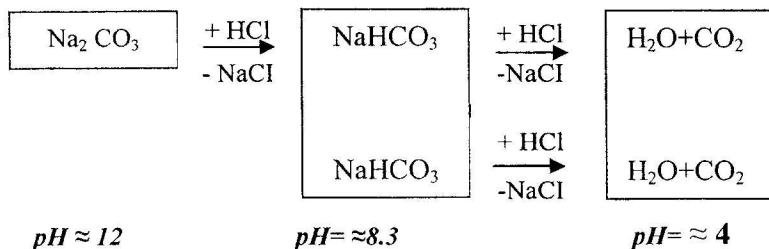
6. Studiați și găsiți răspunsul corect la testele: 12-42, 12-43, 12-44, 12-47 ( | 2 | , p. 178-179)

**Lucrarea nr. 1. Determinarea maselor  $\text{NaHCO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în cazul prezenței lor concomitente într-o soluție de analizat**

**Principiul metodei** are la bază utilizarea a doi indicatori pentru determinarea punctelor de echivalență. La titrarea amestecului de  $\text{NaHCO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu soluție  $\text{HCl}$ , în prezența fenolftaleinei ca indicator, până la virajul din zmeuriu în incolor, volumul de acid consumat ( $V_1$ ) corespunde transformării  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în  $\text{NaHCO}_3$ , deci titrării a numai jumătate din carbonatul de sodiu în conformitate cu ecuația:



Titrarea aceleiași probe de amestec în prezența indicatorului metiloranj până la virajul din galben în roșu corespunde consumului de soluție  $\text{HCl}$  ( $V_2$ ) pentru reacțiile totale cu ambii componenți ( $\text{NaHCO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) în conformitate cu schemele:



Pentru calcularea maselor componentilor din amestec se ține cont că  $V_1$  este volumul de soluție  $\text{HCl}$  consumat pentru  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$  (jumătate din carbonatul de sodiu), iar pentru tot  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  volumul de acid consumat va constitui  $2V_1$ , deci:

$$V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2V_1(\text{HCl})$$

Diferența ( $V_2 - 2V_1$ ) reprezintă volumul de soluție  $\text{HCl}$  consumat pentru titrarea hidrogenocarbonatului de sodiu din amestecul inițial de analizat.

### Modul de lucru

Soluția de analizat primită de la profesor se trece cantitativ într-un balon cotat, se adaugă apă distilată fără  $\text{CO}_2$  până la semn și se amestecă atent. Se titrează o parte alicotă (10 ml) cu soluție de  $\text{HCl}$  după principiul descris mai sus. Se titrează de trei ori în prezența fiecărui indicator.

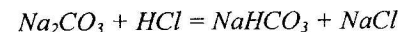
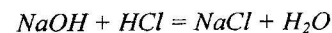
Formulele de calcul:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = F_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{reaz}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_b}{V_p} = F_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{reaz}}(\text{HCl}) \cdot 2V_1(\text{HCl}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_b}{V_p};$$

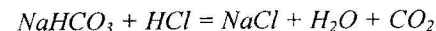
$$m(\text{NaHCO}_3) = F_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{reaz}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{NaHCO}_3} \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot \frac{V_b}{V_p} = F_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{reaz}}(\text{HCl}) \cdot (V_2(\text{HCl}) - 2V_1(\text{HCl})) \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot \frac{V_b}{V_p}$$

**Lucrarea nr. 2. Dozarea hidroxidului de sodiu și a carbonatului de sodiu în cazul prezenței lor concomitente într-o soluție de analizat.**

**Principiul metodei:** Dozarea se bazează pe titrarea soluției de analizat cu acid clorhidric, mai întâi în prezența fenolftaleinei, apoi altă porțiune se titrează în prezența metiloranjului. Volumul de soluție  $\text{HCl}$  consumat în prezența fenolftaleinei ( $V_1$ ) corespunde titrării complete a  $\text{NaOH}$  și jumătate din  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în conformitate cu ecuațiile:



Volumul de soluție  $\text{HCl}$  consumat la titrarea amestecului de analizat în prezența metiloranjului ( $V_2$ ) corespunde titrării complete a  $\text{NaOH}$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $V_2 - V_1 =$  volumul de soluție  $\text{HCl}$  consumat pentru a doua jumătate de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în conformitate cu ecuația:



$V_{HCl}^{Na_2CO_3} = 2(V_2 - V_1)$  – volumul soluției de HCl consumat la titrarea carbonatului de sodiu;

$V_{HCl}^{NaOH} = V_2 - 2(V_2 - V_1)$  – volumul soluției HCl consumat la titrarea hidroxidului de sodiu.

### Modul de lucru

Soluția de analizat primită de la profesor se trece cantitativ într-un balon cotat cu capacitatea de 100 ml, se adaugă apă distilată (fiartă și răcită) fără CO<sub>2</sub> până la semn și se amestecă atent. Se titrează o parte alicotă (10 ml) cu soluție titrată de HCl după principiul descris mai sus (cel puțin trei titrări).

Formulele de calcul:

$$m(NaOH) = F_{HCl} \cdot c_{teor.}(HCl) \cdot V_{HCl}^{NaOH} \cdot M(NaOH) \cdot \frac{V_b}{V_p};$$

$$m(Na_2CO_3) = F_{HCl} \cdot c_{teor.}(HCl) \cdot V_{HCl}^{Na_2CO_3} \cdot M(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot \frac{V_b}{V_p}.$$

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 8

**TEMA: Alcalimetria. Prepararea și standardizarea soluției titrate de lucru (soluție de NaOH sau KOH).**

**Dozarea sărurilor de amoniu**

**Scopul:** a însuși metoda alcalimetrică de titrare; a obține deprinderi practice la prepararea soluției titrate de lucru de NaOH sau KOH și dozarea sărurilor de amoniu prin metodele indirectă de titrare și titrarea prin diferență.

### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

Studiați următoarele subiecte:

1. Prepararea soluției titrate de NaOH.

2. Soluții standard primare utilizate pentru standardizarea soluției de NaOH.
3. Curbele de titrare a acizilor tari cu baze tari.
4. Curbele de titrare a acizilor slabi cu baze tari.
5. Esența metodei indirecte de titrare.
6. Esența metodei de titrare prin diferență.
7. Titrarea sărurilor formate din acizi tari și baze slabe cu soluție titrată de bază tare.
8. Dozarea sărurilor de amoniu.

### Bibliografie

1. P. 202–206, 208–209.
2. P. 123, 128, 129–131, 134–140.
3. Conспектul prelegerilor la temă.

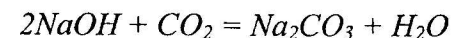
### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

1. Cum se prepară soluția titrată de hidroxid de sodiu?
2. În prezența cărui indicator se titrează titrosubstanțele H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O și H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cu soluția de NaOH la standardizarea ultimei?
3. În ce constă particularitatea curbelor de titrare a acizilor slabi cu baze tari?
4. Prin ce se explică faptul că sărurile de amoniu, care se comportă ca acizi slabi, nu pot fi titrate cu soluție de NaOH prin metoda directă?
5. În ce constă esența metodei indirecte de titrare?
6. În ce constă esența metodei de titrare prin diferență?
7. Rezolvați problemele: 11-36–11-42, 11-48, 11-49, 11-53, 11-56–11-59, 11-65, 11-66 ( | 2 | , p. 149–154)

### II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1. Prepararea soluției de NaOH cu  $c(NaOH) \approx 0.1$  mol/l și standardizarea ei**

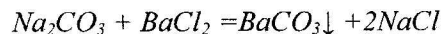
Hidroxidul de sodiu nu este substanță standard, deoarece în contact cu aerul se hidratează și se carbonizează cu ușurință, acoperindu-se cu un strat de carbonat de sodiu:





Soluția de hidroxid de sodiu trebuie să fie lipsită de carbonat, acesta se va îndepărta de pe suprafața granulelor de substanță, prin spălare cu apă distilată fiartă și răcită, deci lipsită de bioxid de carbon.

Alt procedeu mai potrivit este precipitarea ionului-carbonat cu soluția de  $BaCl_2$ :



### Modul de lucru

Se cântărește la balanța tehnică o probă de hidroxid de sodiu tehnic cu masa calculată aproximativ din formula:  $m(NaOH) \approx c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(NaOH)$ . Se trece într-un pahar și se dizolvă într-un volum de apă distilată aproximativ egal cu cel necesar.

La soluția obținută se adaugă câțiva mililitri de soluție 2 molară de  $BaCl_2$ , se lasă ca precipitatul să se depună bine, și apoi, după verificarea precipitării cantitative a carbonat-ionilor, lichidul se filtrează sau se scurge în alt vas.

Soluția obținută se standardizează prin titrare cu soluția standard – secundară de HCl, care a fost standardizată la lucrarea precedentă. Pentru aceasta la 10,00 ml de soluție preparată, se adaugă 2–3 picături de metiloranj și se titrează cu soluția titrată de HCl până la virajul culorii galbene în portocaliu. Titarea se repetă de trei ori. Pentru calcule se folosește volumul mediu de acid consumat.

Formulele de calcul:

$$c(NaOH) = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH)};$$

$$F_{NaOH} = K_{NaOH} = \frac{c_{pr}(NaOH)}{c_{teor}(NaOH)} = \frac{c_{pr}}{0,1};$$

$$\text{sau } F_{NaOH} = \frac{F_{HCl} \cdot V(HCl)}{V(NaOH)}.$$

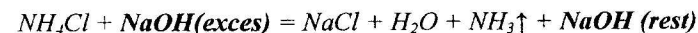
Pentru a proteja soluția de hidroxid de sodiu de carbonat, se recomandă păstrarea ei în sticle cu biuretă la care se adaptează un tub cu un absorbant de  $CO_2$ .

**Lucrarea nr. 2. Determinarea părții de masă a clorurii de amoniu într-o probă de substanță medicamentoasă, utilizând metoda de titrare prin diferență (titrarea după rest).**

Sărurile de amoniu ale acizilor tari nu pot fi titrate direct cu bază alcalină din cauza lipsei saltului pH-ului pe curba de titrare. Ele pot fi titrate direct doar în solvenți neapoși cu proprietăți bazice, iar în soluții apoase dozarea se face aplicând metodele: titrarea prin diferență (titrarea după rest) și titrarea indirectă (metoda de substituție).

### Modul de lucru

O probă de  $NH_4Cl$  tehnic precis cântărită la balanța analitică cu masa de circa 0,10 g se trece cantitativ într-un balon pentru titrare și se dizolvă în 50–60 ml de apă distilată. Apoi se adaugă din biuretă un volum bine definit de soluție titrată de NaOH, luată în exces (de exemplu: 40,00 ml), și se încălzește până la dispariția completă a amoniacului care se formează conform reacției:



Încălzirea se efectuează până când hârtia de filtru, umezită cu soluție de  $Hg_2(NO_3)_2$ , nu se va mai înnegri venind în contact cu vaporii ce se degajă.

După aceasta, soluția se răcește și se titrează restul de bază cu soluția titrată de HCl în prezența metiloranjului, până la virajul culorii galbene în portocaliu.



Formula de calcul:

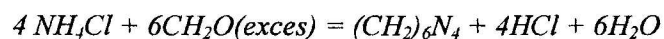
$$\omega(NH_4Cl) = \frac{m(NH_4Cl) \cdot 100}{a(NH_4Cl)} = (c(NaOH) \cdot V(NaOH) - c(HCl) \cdot V(HCl)) \cdot M(NH_4Cl) \cdot \frac{100}{a}$$

$$\text{sau } \omega(NH_4Cl) = T_{teor.}(NaOH / NH_4Cl) \cdot (F_{NaOH} \cdot V'(NaOH) - F_{HCl} \cdot V'(HCl)) \cdot \frac{100}{a},$$

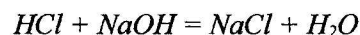
unde:  $a$  – masa probei de  $NH_4Cl$  tehnic ce se analizează;  
 $T_{teor.}(NaOH / NH_4Cl)$  – titrul teoretic al titrantului soluției 0,1 molare de NaOH în raport cu  $NH_4Cl$ ;  $V'$  – volumul soluțiilor respective, ml.

**Lucrarea nr.3. Determinarea părții de masă a clorurii de amoniu într-o probă de substanță medicamentoasă utilizând metoda de titrare indirectă (metoda de substituție)**

Metoda de substituție (indirectă) constă în faptul, că o substanță oarecare (de exemplu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), care nu poate fi titrată direct cu soluția corespunzătoare de lucru ( $\text{NaOH}$ ), este înlocuită printr-o cantitate echivalentă de altă substanță ( $\text{HCl}$ ), care se titrează. În cazul de față o astfel de substituție se realizează, adăugând în soluția sării de amoniu exces de soluție de  $\text{CH}_2\text{O}$  (formalină), care reacționează cu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  conform reacției:



Deoarece cantitatea de  $\text{HCl}$  ce se formează în reacție este echivalentă cantității luate de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , titrând  $\text{HCl}$  cu soluție de  $\text{NaOH}$ , putem calcula ușor, care a fost cantitatea de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  în proba cântărită de analizat (a).



### Modul de lucru

Proba cântărită de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cu masa de circa 0,10 g se dizolvă în 25 ml de apă, se adaugă ~5 ml de formalină (soluție cu  $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 40\%$ ) în prealabil neutralizată (se neutralizează acidul formic, posibil prezent, cu  $\text{NaOH}$  în prezența fenolftaleinei) și 2–5 picături de soluție de fenolftaleină.

Amestecul se lasă să stea câteva minute și apoi se titrează cu soluție titrată de  $\text{NaOH}$  până la culoarea roz, care nu dispăre timp de 30 sec.

Formula de calcul:

$$\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 100}{a(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{tehn.}}} = F_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{teor.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \frac{100}{a};$$

sau

$$\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = F_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{teor.}}(\text{NaOH} / \text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V'(\text{NaOH}) \cdot \frac{100}{a}$$

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 9

### TEMA: Volumetria prin reacții acido-bazice (lucrare de control)

**Scopul:** Verificarea cunoștințelor teoretice și practice referitor la volumetria prin reacții acido-bazice.

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Introducere în titrimetrie (volumetrie).
  - a) esența metodei volumetrică de analiză.
  - b) noțiuni de bază: titrare, punctul de echivalență, indicatori, volum de echivalență, punctul final al titrării, titrosubstanțe (substanțe standard sau etalon), soluții titrate (standard primare și standard secundare), standardizare, partea alicotă.
  - c) modurile de exprimare a compoziției soluțiilor și raportul dintre ele.
  - d) calculul în volumetrie (titrimetrie).
  - e) cerințele față de reacțiile ce se utilizează în titrimetrie.
  - f) clasificarea metodelor volumetrică.
  - g) vasele de măsură, utilizate în titrimetrie.
2. Metoda volumetrică prin reacții acido-bazice (esența, titranți, substanțe standard, acidimetria și alcalimetria).
3. Indicatori acido-bazici (teoria ionică, cromoforică și iono-cromoforică, intervalul de viraj, indicele de titrare pT).
4. Curbele de titrare (calculul și construirea lor, saltul pH-ului, alegerea indicatorului conform curbei de titrare).
5. Erori de titrare în volumetria acido-bazică;
6. Aplicații (exemple de dozări acido-bazice).
7. Titrarea în mediu neapós (esența, particularitățile, alegerea solventului, avantajul, soluții titrate, aplicații).
8. Rezolvați problemele: 11-1–11-70 ( | 2 | , p. 143–155).
9. Studiați și găsiți răspunsul corect la testele: 12-27–12-88, 13-21–13-71 ( | 2 | , p. 175–188, 201–211).

**Modelul de bilet la lucrarea de verificare a cunoștințelor studenților la temă.**

1. Curbele de titrare în volumetria prin reacții acido-bazice. Titrarea bazelor slabe cu acizi tari.

2. Alcalimetria. Esența, prepararea și standardizarea soluției de lucru de NaOH.

3. Problemă.

4. Teste complement simplu (5) și complement multiplu (5).

#### Bibliografie

1. P. 188–231.

2. P. 119–155, 175–188, 201–211.

3. Conспектul prelegerilor la temă

### LUCRĂRILE PRACTICE NR. 10-14

#### TEMA: Metoda volumetrică prin reacții redox (de oxidare-reducere)

**Scopul și importanța temei:** a însuși bazele teoretice ale metodei volumetrică prin reacții de oxidare-reducere; a obține deprinderi practice la efectuarea determinărilor substanțelor cu proprietăți de oxidare sau reducere, sau care ușor reacționează cu oxidanți și reducători; cunoștințele teoretice și practice referitor la volumetria prin reacții de oxidare-reducere sunt necesare: la studierea ulterioară a metodelor instrumentale de analiză, la studierea obiectelor de profil (chimia farmaceutică, farmacognozia și tehnologia medicamentelor) și în practica de lucru a farmaciștilor analiști.

#### LUCRAREA PRACTICĂ NR. 10

##### TEMA: Permanganometria

**Scopul:** a însuși metoda de preparare și standardizare a soluției de  $\text{KMnO}_4$  (soluție titrată de lucru); a însuși metoda permanganometrică de dozare a substanțelor.

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

1. Prepararea soluției titrate de  $\text{KMnO}_4$ .

2. Prepararea soluției standard primare de acid oxalic sau oxalat de sodiu.

3. Standardizarea soluției de  $\text{KMnO}_4$  prin titrarea soluției standard primare de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (sau acid oxalic).

4. Dozarea permanganometrică a substanțelor medicamentoase:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acidul ascorbic (vitamina C),  $\text{CaCl}_2$  (metode de titrare indirectă și prin diferență) etc.

#### Bibliografie

1. P. 286–290.

2. P. 132–135, 155–158, 188–191.

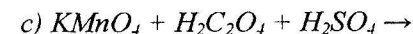
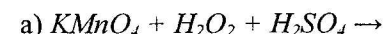
3. Conспектul prelegerilor la temă.

*Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei*

1. Dați explicație noțiunilor: oxidare, reducere, oxidant, reducător.

2. Particularitatea reacțiilor redox.

3. Terminați scrierea ecuațiilor reacțiilor de oxidare-reducere de mai jos și găsiți coeficienții corespunzători:



4. Determinați masele molare ale echivalenților substanțelor din reacțiile de mai sus.

5. Prin ce diferă mersul reacției de oxidare cu  $\text{KMnO}_4$  într-un mediu acid și alcalin (sau neutru)?

6. De ce nu este rațional de a cântări exact o anumită probă de  $\text{KMnO}_4$  la prepararea soluției lui titrate? De ce soluția de  $\text{KMnO}_4$  se standardizează peste câteva zile după prepararea ei?

7. Din ce punct de vedere oxalatul de sodiu ca substanță standard e mai potrivit pentru stabilirea titrului  $\text{KMnO}_4$  decât acidul oxalic?

8. De ce la titrarea acidului oxalic (sau  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) primele picături de soluție de  $\text{KMnO}_4$  se decolorează lent, pe când celelalte se decolorează mai rapid?

9. În ce constă esența metodei permanganometrice?

10. Care este condiția principală a tuturor determinărilor permanganometrice?

11. Rezolvați problemele: 11-71-11-89 ( | 2 | , p. 155-158)

12. Studiați și găsiți răspunsul corect la testele: 12-89-12-91, 12-96, 12-101, 12-104-12-106, 12-113, 13-75, 13-76, 13-79, 13-80 ( | 2 | , p. 188-193, 212, 213).

## II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1.** Prepararea a 250 ml soluție de  $\text{KMnO}_4$  cu  $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$

Soluția de  $\text{KMnO}_4$  cu  $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$  se prepară prin diluarea soluției cu  $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$ , preparate cu 10 zile mai înainte de către laborant.

**Lucrarea nr. 2.** Prepararea a 250 ml soluție standard de acid oxalic (sau  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) cu  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$

### Modul de lucru

Se ia la balanța analitică o probă cântărită precis de circa  $0,02 \cdot 63,04 \cdot 0,25 = 0,3152 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sau  $0,02 \cdot 67,01 \cdot 0,25 = 0,3350 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), se trece într-un balon cotat de 250 ml, se dizolvă în apă distilată, apoi se adaugă apă până la semn și se amestecă bine.

Concentrația precisă se calculează după formula:

$$c_{pr.}(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)};$$

$$F(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c_{pr.}(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c_{teor.}(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{c_{pr.}(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{0,02}$$

Factorul de concentrație poate fi calculat și din relația:

$$F_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{c_{teor.}(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{0,02 \cdot 63,04 \cdot 0,25}$$

**Lucrarea nr. 3.** Standardizarea soluției de  $\text{KMnO}_4$  cu  $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$

### Modul de lucru

Se măsoară cu pipeta 10 ml de soluție de acid oxalic și se introduce într-un balon conic, apoi se adaugă circa 5 ml de acid sulfuric cu  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$ , se încălzește aproximativ până la  $60-70^\circ$  (nu până la fierbere, deoarece la fierbere acidul oxalic se descompune) și se titreză cu soluția de  $\text{KMnO}_4$ . Titrarea poate fi efectuată și fără încălzire, dacă în prealabil se adaugă câteva cristale de  $\text{MnSO}_4$  care catalizează acest proces redox.

La începutul titrării soluția de  $\text{KMnO}_4$  se adaugă cu picătura. Primele picături se decolorează foarte încet. Nu se recomandă să adăugăm următoarea picătură de permanganat, până când nu s-a decolorat cea precedentă. Titrarea se consideră terminată atunci, când culoarea roz apărută nu dispăre timp de 1-2 min. Ca să observăm mai ușor culoarea roz a soluției, se recomandă ca balonașul să fie așezat pe o hârtie albă.

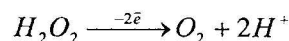
Uneori lichidul din balon nu numai că se colorează, dar și se turbură, ceea ce înseamnă că s-a adăugat o cantitate insuficientă de acid sulfuric, și reacția a mers pe altă cale (ca într-un mediu neutru), drept rezultat, s-a precipitat  $\text{MnO}_2$ . În acest caz se mai adaugă încă 2-3 ml de acid sulfuric, dispariția turburei va indica că toate condițiile de titrare au fost îndeplinite corect. Titrarea trebuie efectuată cel puțin de trei ori.

Factorul de concentrație a soluției de  $\text{KMnO}_4$  cu  $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \approx 0,02 \text{ mol/l}$  se calculează după formula:

$$F_{\text{KMnO}_4} = \frac{F_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)}$$

**Lucrarea nr. 4.** Dozarea peroxidului de hidrogen în forma medicamentoasă cu concentrația egală cu  $3 \text{ g} / 100 \text{ ml}$

La oxidarea peroxidului de hidrogen cu  $\text{KMnO}_4$  în mediu acid are loc procesul:



Deci, formula echivalentului peroxidului de hidrogen va fi  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ .

Deoarece concentrația molară a echivalentului de  $\text{H}_2\text{O}_2$  în forma medicamentoasă este suficient mai mare decât concentrația titrantului, înainte de titrare ea trebuie diluată cu apă. Volumul (în ml) necesar de soluție de analizat ( $V'_0$ ) care trebuie diluat într-un balon cotat de 100 ml se calculează după formula:

$$V'_0(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V'_b(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)}{T'(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10} = \frac{0,02 \cdot 100 \cdot 17}{3 \cdot 10} \approx 1,1 \text{ ml},$$

unde:  $T'(\text{H}_2\text{O}_2)$  – concentrația de masă a peroxidului de hidrogen exprimată în g/100 ml;

$V'_b$  – volumul balonului cotat în care s-a trecut 1,1 ml soluție de analizat, ml.

Formula de mai sus se obține ușor, dacă se are în vedere:

$$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V'_b(\text{H}_2\text{O}_2)}{1000} = \frac{T'(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V'_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{100 \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)}$$

### Modul de lucru

Cu o pipetă precisă se ia 1,00 ml soluție de analizat de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cu  $T'(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 3$  g/100 ml și se toarnă în balonul cotat de 100 ml, se adaugă apă până la semn și se amestecă. Cu pipeta se iau 10 ml din soluția obținută, se trec într-un balon pentru titrare, se adaugă circa 2–3 ml de soluție de acid sulfuric diluat și se titrează cu soluția de lucru de permanganat de potasiu până la culoarea roz.

Se titrează de trei ori și se calculează valoarea medie a conținutului de  $\text{H}_2\text{O}_2$  în forma medicamentoasă de analizat, folosind expresia:

$$T'(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{V'_0(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{F(\text{KMnQ}) \cdot c_{\text{teor}}(\frac{1}{5}\text{KMnQ}) \cdot V'(\text{KMnQ}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100}{1000 \cdot V'_0(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

## LUCRAREA PRACTICĂ NR. 11

### TEMA: Iodometria. Dozarea oxidanților

**Scopul:** a însuși metoda de preparare și standardizare a soluției de tiosulfat de sodiu; a însuși metoda iodometrică de dozare a oxidanților

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

1. Esența metodei indirecte de titrare.
2. Esența metodei iodometrică de dozare a oxidanților.
3. Metoda iodometrică de dozare a acizilor.
4. Particularitatea metodei iodometrică și condițiile de efectuare a determinărilor prin această metodă.
5. Prepararea și standardizarea titrantului – soluției de tiosulfat de sodiu.
6. Determinarea permanganatului de potasiu,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  și a altor oxidanți prin metoda iodometrică (esența, ecuațiile reacțiilor, condițiile de titrare etc.).

#### Bibliografie

1. P. 290–299.
2. P. 134–136, 158–161, 192.
3. Conспектul prelegerilor la temă.

*Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei*

1. În ce constă esența metodei iodometrică? Caracterizați cuplul redox  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  din punct de vedere al locului lui în tabelul potențialelor standarde redox și posibilitatea aplicării în analiză.
2. De ce în permanganometrie și în cromatometrie se folosesc numai forme oxidate ale cuplurilor redox respective și nu forme reduse? De ce spre deosebire de aceasta în iodometrie se folosesc ambele forme indicate?
3. Ce condiții trebuie respectate la dozările iodometrică?
4. De ce în cazul dozării iodometrică a oxidanților se întrebunțează un exces mare de KI ?

5. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc la standardizarea soluției de lucru de tiosulfat de sodiu prin titrarea indirectă a soluției standard primare de dicromat de potasiu.

6. Care sunt particularitățile titrării și fixării punctului de echivalență la standardizarea soluției de tiosulfat de sodiu și la dozarea iodometrică a oxidanților? Care este indicatorul specific utilizat în metoda iodometrică? În ce constă specificul lui?

7. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc la dozarea iodometrică a oxidanților:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  etc. Scrieți formulele echivalențelor acestor substanțe.

8. Rezolvați următoarele probleme: 11-90–11-97, 11-103 ( | 2 | , p. 158–160 )

9. Studiați și găsiți răspunsul corect la testele: 12-92, 12-93, 12-96, 12-97, 12-107 ( | 2 | , p. 189–192 )

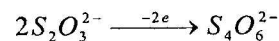
## II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1. Prepararea soluției titrate de lucru de tiosulfat de sodiu cu concentrația molară egală cu 0,02 mol/l.**

### Modul de lucru

Tiosulfatul de sodiu cristalin  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  conține cantități mici de diferite impurități. În afară de aceasta, cristalele lui în aer se zvântează; drept urmare, compoziția lor chimică nu totdeauna corespunde formulei  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Din această cauză, proba exactă a tiosulfatului de sodiu pur nu poate fi folosită pentru a prepara o soluție titrată. Soluția de tiosulfat de sodiu se prepară, deci cu o concentrație aproximativ 0,02 mol/l, iar apoi se standardizează titrând o soluție standard primară. De regulă, în calitate de soluție standard primară se utilizează soluția de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Având în vedere că la procesul de oxidare a tiosulfat-ionului ia parte un electron, formula echivalentului tiosulfatului de sodiu coincide cu formula moleculară:



Pentru a prepara 500 ml de soluție de tiosulfat de sodiu cu concentrația egală cu 0,02 mol/l se cere  $\approx 2,5$  g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Întradevăr:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \cdot 0,5 \cdot 248 \approx 2,5 \text{ g}$$

Proba calculată se varsă într-un vas de 0,5 l și se dizolvă în apă distilată proaspăt fiartă și răcită. Pentru stabilitate la soluție se adaugă cam 0,05 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Apoi soluția se diluează cu apă distilată până la atingerea cotei de 0,5 l și se amestecă. Soluția preparată se lasă pentru vreo 8–12 zile într-un vas cu pereții de sticlă întunecată și după aceasta se stabilește titrul ei.

**Lucrarea nr. 2. Prepararea soluției standard primare de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  cu concentrația molară a echivalentului egală cu 0,02 mol/l**

### Modul de lucru

În reacțiile redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se reduce până la  $\text{Cr}^{3+}$ , deci la fiecare ion de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se adăunează 6 electroni și formula echivalentului dicromatului de potasiu va fi  $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Deoarece  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  este o titrosubstanță (substanță standard), soluția titrată de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se prepară cântărind precis proba necesară de substanță. Masa probei cântărite de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  necesară pentru prepararea a 100 ml soluție cu  $c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02$  mol/l se calculează conform formulei:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \cdot 0,1 \cdot 49 \approx 0,1 \text{ g}$$

La balanța analitică se precizează masa probei de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , se trece în balonul cotelat și se calculează factorul de concentrație a soluției preparate după formula:

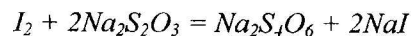
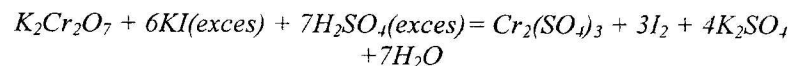
$$F_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{c_{\text{teor.}}(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

**Lucrarea nr. 3. Standardizarea soluției de tiosulfat de sodiu**

Titrul soluției de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  preparate se stabilește (procesul de standardizare) în baza principiului general de dozare iodometrică a oxidanților. Și anume, la început se tratează amestecul (luat în exces) de KI și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu un volum măsurat precis de soluție standard primară de



$K_2Cr_2O_7$ . În acest caz, dicromatul de potasiu se înlocuiește cu o cantitate echivalentă de iod elementar liber, care se titrează ulterior cu soluție de tiosulfat de sodiu. Ecuațiile acestor reacții:



Legea echivalențelor:  $n(Na_2S_2O_3) = n(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)$ .

### Modul de lucru

Se iau într-un balon de titrare aproximativ 10–12 ml soluție KI de 4%, 4 ml de soluție de  $H_2SO_4$  cu  $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1 \text{ mol/l}$  și se agită. Dacă soluția de KI se colorează în galben, o decolorăm cu 1–2 picături de tiosulfat de sodiu.

După aceasta, la amestecul de KI și acid se adaugă cu pipeta 10 ml de soluție standard de dicromat de potasiu, balonul conic se acoperă cu o sticlă de ceas și amestecul se lasă să stea 5 min. Apoi se ia sticla de ceas și se clătește cu apă distilată deasupra balonului, se diluează amestecul până la 70–100 ml și se titrează iodul eliberat cu soluția de tiosulfat până la o culoare galben-deschisă (culoarea paiului).

În continuare, se adaugă circa 1 ml de soluție de amidon și se continuă titrarea până la dispariția completă a culorii albastre și apariția unei culori verzi pale, condiționate de prezența cromului trivalent. După cel puțin trei titrări, se calculează concentrația molară medie sau factorul de concentrație a soluției de tiosulfat de sodiu:

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

$$F_{Na_2S_2O_3} = \frac{c_{pr}(Na_2S_2O_3)}{c_{reor}(Na_2S_2O_3)}$$

$$\text{sau } F_{Na_2S_2O_3} = \frac{F_{K_2Cr_2O_7} \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}$$

**Lucrarea nr. 4. Determinarea masei de  $CuSO_4$  într-o soluție de analizat**

### Modul de lucru

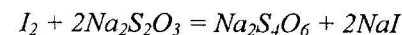
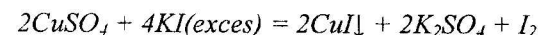
Fiecare student primește de la profesor, într-un balon cotate, un volum necunoscut de soluție de analizat de sulfat de cupru, la care se adaugă apă distilată până la semn și se agită.

În balonul de titrare se toarnă cu cilindrul cca 10 ml soluție de 4% KI și 3–4 ml soluție de  $H_2SO_4$ , ulterior se adaugă cu pipeta o parte alocotă (10,00 ml) din soluția ce se cercetează de  $CuSO_4$  din balonul cotate. Apoi balonul de titrare se astupă cu o sticlă de ceas și se lasă amestecul să stea într-un loc întunecos  $\approx 5$  minute (în așa mod reacția devine totală). După aceasta, lichidul se titrează cu soluția standard secundară de tiosulfat de sodiu, adăugând amidon (1–2 ml) abia la sfârșitul titrării, când soluția cu precipitatul ( $CuI$ ) tulburat va căpăta o culoare galben-pal.

Se prelungește titrarea până la dispariția culorii albastre a soluției amidonate. Se efectuează 3–5 titrări și se calculează de fiecare dată masa de  $CuSO_4$  după formula:

$$m(CuSO_4) = F_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{reor}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot 10^{-3} \cdot M(CuSO_4) \cdot \frac{V_b}{V_p}$$

Ecuațiile reacțiilor:



### LUCRAREA PRACTICĂ NR.12

#### TEMA: Iodometria. Dozarea reducătorilor

**Scopul:** a însuși metoda de preparare și standardizare a soluției de iod; a însuși metoda iodometrică de dozare a reducătorilor.

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

1. Esența metodei iodometrice de dozare a reducătorilor (metoda directă și prin diferență).

2. Prepararea și standardizarea titrantului-soluției de iod.
3. Dozarea arsenului(III), acidului ascorbic,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  și altor reducători prin metoda iodometrică directă.
4. Dozarea aldehidei formice,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  și altor reducători prin metoda iodometrică de titrare a restului (titrarea prin diferență).

### Bibliografie

1. P. 290–295.
  2. P. 136–140, 160, 161, 214.
  3. Conспектul prelegerilor la temă
2. *Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei*
1. Cum se dozează prin metoda iodometrică reducătorii?
  2. Cum se evită influența caracterului reversibil al reacțiilor de oxidoreducere? Dați drept exemplu dozarea iodometrică a arsenului (III).
  3. În ce constă metoda iodometrică directă de dozare a reducătorilor?
  4. În ce cazuri este utilizată metoda iodometrică prin diferență la dozarea reducătorilor? Aduceți exemple.
  5. Cum preparați soluția titrată de iod?
  6. În ce condiții de mediu pot fi efectuate determinările iodometrice ale reducătorilor? De ce?
  7. Scrieți ecuațiile reacțiilor ce au loc la dozările iodometrice ale tiosulfatului de sodiu, oxidului de arsen(III), sulfurii de hidrogen, aldehidei formice, acidului ascorbic  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  și  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .
  8. Rezolvați problemele: 11-98–11-102, 11-104–11-107 (|2|, p. 160–161).

## II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1. Prepararea soluției de iod cu  $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) \approx 0,02 \text{ mol/l}$  și standardizarea ei**

Pentru prepararea unei soluții de iod cu  $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) \approx 0,02 \text{ mol/l}$ , la o balanță tehnică se cântărește o probă de iod pur pentru analiză cu masa egală cu 2,7 g, se dizolvă într-o soluție de KI (8 g KI la 20–30 ml de apă), apoi această soluție se diluează cu apă până la 1 l. Concentrația molară a echivalentului de iod poate fi stabilită titrând o soluție titrată de tiosulfat de sodiu.

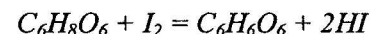
## Mersul standardizării

Se măsoară cu pipeta 10 ml de soluție titrată de tiosulfat de sodiu, se varsă într-un balon conic, se adaugă circa 1 ml soluție de amidon și se titrează cu soluția de iod din biuretă. Colorarea lichidului în albastru-intens indică sfârșitul reacției. Se calculează valoarea medie a volumului de soluție de iod consumat și factorul de concentrație corespunzător:

$$F_{\text{I}_2} = \frac{F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)}$$

### Lucrarea nr. 2. Dozarea acidului ascorbic (vitamina C).

Dozarea acidului ascorbic se bazează pe oxidarea acestuia de către iod prin metoda directă de titrare:



### Modul de lucru

La balanța farmaceutică se cântărește circa 0,2 g acid ascorbic, se precizează masa probei la balanța analitică și apoi se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Lichidul din balonul cotat se aduce până la semn cu apă distilată și se amestecă minuțios. Pentru titrare se iau cu pipeta 10 ml din soluția preparată și se trec într-un balon conic de 50–100 ml, se adaugă 1 ml soluție de amidon și se titrează cu soluția titrată de  $\text{I}_2$  până la apariția unei culori albastrii stabile.

Calculul masei și părții de masă a  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  în proba analizată de acid ascorbic:

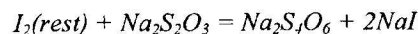
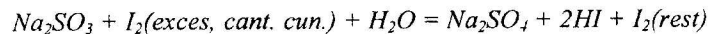
$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = F_{\text{I}_2} \cdot c_{\text{teor.}}(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V'(\text{I}_2) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \frac{V_b}{V_p};$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot 100}{a},$$

unde:  $a$  – masa precisă a probei de analizat de acid ascorbic.

### Lucrarea nr. 3. Dozarea iodometrică a sulfitei de sodiu

Dozarea conținutului de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  în sulfitul de sodiu  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , care se află în vânzare, se bazează pe reacțiile:



Titarea directă a sulfidului de sodiu cu soluție titrată de  $I_2$  nu poate fi efectuată, deoarece reacția decurge cu diferite complicații. Pentru evitarea acestora se recurge la titrarea prin diferență (titrarea restului). Reducătorul ce se dozează (în acest caz  $Na_2SO_3$ ) la început se tratează cu soluție titrată de iod luată în exces, dar într-o cantitate cunoscută, iar apoi excesul acestuia se titrează cu tiosulfat de sodiu.

### Modul de lucru

Se ia o probă cântărită exact de  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  ce se analizează, în așa fel, ca prin dizolvarea într-un volum de 100 ml să se obțină o soluție cu concentrația molară a echivalentului de aproximativ 0,02 mol/l.

Proba se introduce cantitativ într-un balon cotate de 100 ml, se dizolvă și se diluează cu apă până la semn, apoi se agită bine. Se iau cu pipeta 10,00 ml din soluția obținută și se adaugă la ea un volum măsurat exact cu biureta (20–25 ml) de soluție titrată de iod. Peste câteva minute, restul de iod, care n-a intrat în reacție, se titrează cu soluție titrată de tiosulfat de sodiu, adăugând indicator amidon (1–2 ml) abia la sfârșitul titrării, când soluția va căpăta o culoare galben-pal. Se prelungește titrarea până la dispariția culorii albastre a soluției amidonate.

Calculul se face în baza legii echivalențelor:

$$n(\frac{1}{2} Na_2SO_3) = n(\frac{1}{2} I_2) - n(Na_2S_2O_3)$$

$$m(Na_2SO_3) = (F_{I_2} \cdot c_{reor.}(\frac{1}{2} I_2) \cdot V'(I_2) \cdot 10^{-3} - F_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{reor.}(Na_2S_2O_3) \cdot V'(Na_2S_2O_3) \cdot 10^{-3}) \cdot M(\frac{1}{2} Na_2SO_3) \cdot \frac{V_b}{V_p}$$

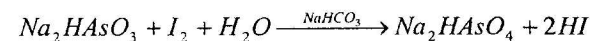
$$m(Na_2SO_3) = T_{reor.}(I_2 / Na_2SO_3) \cdot (F_{I_2} \cdot V'(I_2) - F_{Na_2S_2O_3} \cdot V'(Na_2S_2O_3)) \cdot \frac{V_b}{V_p};$$

$$\omega(Na_2SO_3) = \frac{m(Na_2SO_3) \cdot 100}{a},$$

unde:  $a$  – masa probei cântărite exact de  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  cercetat, g.

**Lucrarea nr. 4. Determinarea masei arsenului(III) în soluția de analizat. (Atenție!!! Soluțiile ce conțin As sunt foarte otrăvitoare).**

Ecuția reacției:



Legea echivalențelor:

$$n(\frac{1}{2} As) = n(\frac{1}{2} I_2)$$

$$m(As) = F_{I_2} \cdot c_{reor.}(\frac{1}{2} I_2) \cdot V'(I_2) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{2} As) \cdot \frac{V_b}{V_p} = F_{I_2} \cdot T_{reor.}(I_2 / As) \cdot V'(I_2) \cdot \frac{V_b}{V_p}$$

### Modul de lucru

Fiecare student primește de la profesor un balon cotate în care se găsește o probă de soluție de analizat ce conține arsenit de sodiu și  $NaHCO_3$ . Proba se diluează cu apă distilată până la semn. Cu ajutorul unei pipete speciale se iau 10 ml de soluție de analizat (soluția ce conține combinații ale arsenului nu se poate de aspirat cu pipeta obișnuită), se adaugă circa 1 ml soluție de amidon și se titrează cu soluția titrată de iod. Rezultatele a cel puțin trei titrări sunt folosite pentru calculul masei arsenului(III) ce se conține în soluția de analizat.

## LUCRAREA PRACTICĂ NR.13

### TEMA: Bromatometria.

### Bromometria (titrarea bromat-bromură)

**Scopul:** a însuși metodele: bromatometrică de dozare a reducătorilor și bromometrică (titrarea bromat-bromură) de dozare a substanțelor organice.

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

Studiați următoarele subiecte:

1. Esența metodei bromatometrice de dozare a reducătorilor, particularitățile ei.
2. Dozarea reducătorilor ( $As^{III}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sn^{2+}$  și a.) prin metoda bromatometrică.

3. Particularitățile fixării punctului de echivalență în metoda bromometrică cu ajutorul indicatorilor ireversibili.

4. Esența metodei redox bromometrică (metoda de titrare bromat-bromură).

5. Dozarea bromometrică a substanțelor organice (exemple de substanțe medicamentoase, ecuații ale proceselor chimice care au loc la dozare) și substanțele anorganice care nu participă direct la reacțiile cu bromul ( $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  etc.).

### Bibliografie

1. P. 301–303.
2. P. 161–163.
3. Conспектul prelegerilor la temă.

### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

1. Descrieți metoda bromometrică de analiză volumetrică.
2. Pe ce se bazează acțiunea indicatorilor ce se folosesc la aplicarea metodei bromometrică? De ce ei nu pot fi priviți ca indicatori oxidoreducători?
3. Cum se prepară și standardizează soluția de lucru de  $KBrO_3$ ?
4. Poate fi preparată soluția titrată de  $KBrO_3$  prin metoda probelor precis cântărite?
5. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc la dozările prin metoda bromometrică a substanțelor:  $As_2O_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $SnCl_2$ .
6. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc la dozarea bromometrică a substanțelor: acidul salicilic, salicilatul de sodiu, streptocidul, rezorcina,  $MgSO_4$  și  $Al_2(SO_4)_3$ .
7. Rezolvați problemele: 11-108–11-117 ( | 2 | , p. 161-163);
8. Studiați și găsiți răspunsurile la testele: 12-94, 12-95, 12-98, 12-99, 12-109, 12-110, 12-111 ( | 2 | p. 189-193).

### II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1. Prepararea soluției titrate de  $KBrO_3$  cu  $c(\frac{1}{6} KBrO_3) = 0,1 \text{ mol/l}$  prin metoda probei precis cântărite.**

Modul de lucru este analogic celui utilizat la prepararea soluției standard de  $K_2Cr_2O_7$ .

**Lucrarea nr. 2. Determinarea masei  $Sb(III)$  într-o soluție de analizat prin metoda bromometrică.**

### Modul de lucru

Soluția primită pentru analiză de la profesor se trece cantitativ într-un balon cotat, se adaugă apă și puțin acid clorhidric (pentru a împiedica hidroliza) până la semn și se amestecă bine. Se ia într-un balon conic cu pipeta 10,00 ml de soluție obținută, se adaugă 3–5 ml soluție de HCl (1:2), se încălzește până la  $70^\circ C$  și se titrează în prezența a 2–3 picături de metiloranj (sau roșu de metil) cu soluție de  $KBrO_3$ . Titarea se efectuează lent, adăugând soluție de  $KBrO_3$  cu picătura în permanentă agitare. La sfârșitul titrării, când soluția va deveni mai pală, se adaugă încă vreo câteva picături de indicator și se continuă titrarea până când culoarea se va schimba brusc.

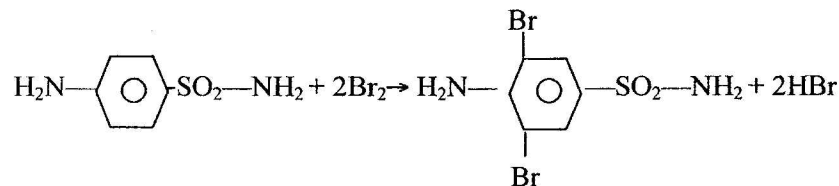
La repetarea titrării se toarnă din biuretă la început cu 0,5–1 ml mai puțină soluție de  $KBrO_3$  decât s-a consumat la prima titrare (titrare de orientare) și abia după aceasta se adaugă indicatorul și se prelungeste titrarea lentă (agitând puternic) până la decolorarea indicatorului.

Se determină masa  $Sb(III)$  în soluția de analizat după formula:

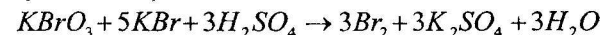
$$m(Sb) = F_{KBrO_3} \cdot c_{teor.}(\frac{1}{6} KBrO_3) \cdot V'(KBrO_3) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{2} Sb) \cdot \frac{V_b}{V_p}$$

### Lucrarea nr. 3. Dozarea bromometrică a streptocidului.

Dozarea bromometrică a streptocidului este bazată pe reacția:



Bromul necesar pentru această reacție se obține la titrarea directă cu bromat de potasiu în prezența bromurii de potasiu și acidului sulfuric, punctul de echivalență fiind determinat cu ajutorul unui indicator (metiloranj sau roșu de metil) ireversibil:



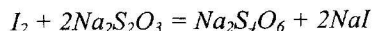
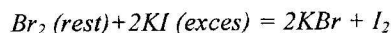
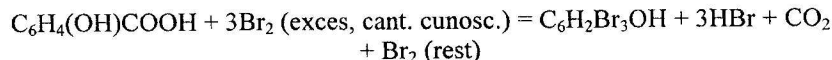
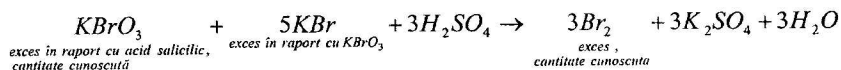
## Modul de lucru

Se cântărește la balanța analitică o probă de streptocid necesară pentru obținerea a 100 ml soluție cu concentrația molară a echivalentului aproximativ egală cu 0,1 mol/l, se trece în balonul cotate de 100 ml, se dizolvă într-un volum minim de apă, se adaugă circa 10 ml de acid sulfuric concentrat, se diluează cu apă până la semn și se agită bine. În balonul conic se trece 10 ml de soluție obținută, se adaugă 8–10 ml soluție de KBr cu  $\omega(\text{KBr})=5\%$ , 3–4 picături de metiloranj și se titrează cu soluție titrată de  $\text{KBrO}_3$  (titrarea se efectuează, adăugând câte o picătură și în permanentă agitare) până la decolorarea soluției. Se calculează partea de masă a streptocidului în proba analizată după formula:

$$\omega(\text{strept.}) = \frac{m(\text{strept.}) \cdot 100}{a} = F_{\text{KBrO}_3} \cdot c_{\text{teor.}}(\% \text{KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) \cdot M(\% \text{strept.}) \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot \frac{100}{a}$$

### Lucrarea nr. 4. Dozarea bromometrică a acidului salicilic.

Pentru bromurarea acidului salicilic se folosește amestecul de  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$  luat în exces în mediu de acid sulfuric (sau clorhidric). Bromul obținut formează cu acidul salicilic tribromfenolul, iar restul de brom se titrează iodometric, folosind amidonul ca indicator:



$$\text{Legea echivalențelor: } n(\% \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}) = n(\% \text{KBrO}_3) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

## Modul de lucru

Se cântăresc la balanța analitică aproximativ 0,15–0,20 g de acid salicilic, se aduc într-un balon cotate de 100 ml, dizolvându-se în 10 ml alcool și completând la semn cu apă distilată.

Se iau apoi cu pipeta 10 ml soluție obținută, se trece într-un balon conic cu dop rotat, se adaugă 0,4 g KBr, 12 ml soluție  $\text{KBrO}_3$  cu

$c(\% \text{KBrO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$  și 2 ml soluție HCl. Se agită, se lasă în repaus 15 minute, apoi se adaugă 0,4 g KI, se agită și după 10 minute se titrează iodul eliberat cu o soluție titrată de tiosulfat de sodiu. Calculul părții de masă a acidului salicilic se face ținând seama că: 1 ml  $\text{KBrO}_3$  cu  $c(\% \text{KBrO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ , este echivalent cu 0,002302 g acid salicilic ( $T_{\text{teor.}}(\text{KBrO}_3/\text{ac.sal.})$ ) și legea echivalențelor:  $n(\% \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}) = n(\% \text{KBrO}_3) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ .

Formula de calcul:

$$\omega(\text{acid sal.}) = \frac{n(\text{acid sal.}) \cdot 100}{a} = T_{\text{teor.}}(\text{KBrO}_3/\text{ac.sal.}) \cdot (F_{\text{KBrO}_3} \cdot V'(\text{KBrO}_3) - F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V'(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) \cdot \frac{100}{a},$$

unde: a – masa probei de analizat de acid salicilic, g.

## LUCRAREA PRACTICĂ NR.14

### TEMA: Metode volumetrice prin reacții redox (lucrare de control)

**Scopul:** a verifica cunoștințele și deprinderile practice acumulate de studenți la studierea metodelor redoxometrice.

#### 1. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Esența metodelor redox. Clasificarea lor după tipul titrantului.
2. Curbele de titrare în metodele redoxometrice (calculul, construirea, particularitatea).
3. Indicatori utilizați în redoxometrie.
4. Metode de titrare prin reacții redox (esența, fixarea punctului de echivalență, prepararea soluțiilor titrate de lucru, exemple de dozări, modul de lucru la dozările efectuate practic):

- a) permanganometria;
- b) iodometria;
- c) bromatometria;
- d) bromometria (titrarea bromat-bromură);
- e) cloriodometria;

- f) nitritometria;
- g) cerimetria;
- h) dicromatometria;
- i) iodometria.

- 5. Rezolvarea problemelor: 11-71—11-123 ( | 2 | , p. 155–164).
- 6. Teste complement simplu: 12-89—12-114 ( | 2 | p. 188–193).
- 7. Teste complement multiplu: 13-72—13-103 ( | 2 | p. 212–217).

#### Bibliografie

- 1. P. 282–306.
- 2. P. 188–193, 212–217.
- 3. Conспектul prelegerilor la temă.

## LUCRAREA PRACTICĂ NR.15

### TEMA: Volumetria prin reacții de precipitare: argentometria, tiocianatometria

**Scopul:** a însuși metodele volumetrice prin reacții de precipitare: argentometria și tiocianatometria; a obține deprinderi practice la: prepararea soluțiilor titrate de lucru ( $\text{AgNO}_3$  și  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) și standardizarea lor, dozarea halogenurilor folosind metode directe (metoda Mohor, metoda Fajans-Hodakov) și prin diferență (metoda Volhard).

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

- 1. Volumetria prin reacții de precipitare (esența, clasificarea, curbele de titrare).
- 2. Argentometria (clasificarea, esența, condițiile de titrare, indicatori).
- 3. Tiocianatometria (esența, condițiile de titrare, indicatorii).
- 4. Prepararea și standardizarea soluției de lucru de  $\text{AgNO}_3$  cu concentrația molară egală cu 0,05 mol/l.
- 5. Prepararea și standardizarea soluției de lucru de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  cu concentrația molară egală cu 0,05 mol/l.

6. Dozarea bromurii de potasiu și clorurii de sodiu prin metodele: Volhard și respectiv Fajans-Hodakov.

#### Bibliografie

- 1. P. 270–275.
- 2. P. 164–166.
- 3. Conспектul prelegerilor la temă.

#### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

- 1. Enumerați cerințele față de reacțiile utilizate în volumetria prin reacții de precipitare.
- 2. În ce constă esența metodei argentometrice propusă de Mohor? Care sunt neajunsurile ei? Ce substanțe pot fi dozate și în ce condiții?
- 3. În ce constă metoda argentometrică Fajans-Hodakov? Explicați principiile de fixare a punctului de echivalență cu ajutorul indicatorilor de adsorbție (eozină, fluoresceină etc.). Ce substanțe pot fi dozate prin această metodă? Care sunt condițiile de dozare? Ce importanță are pH-ul mediului la titrarea cu indicatori de adsorbție? De ce clorurile nu pot fi titrate în prezența eozinei?
- 4. În ce constă esența metodei tiocianatometrice? Care sunt avantajele ei? Ce substanțe pot fi dozate?
- 5. Cum se prepară, standardizează și se păstrează soluția titrată de  $\text{AgNO}_3$ ?
- 6. Cum se prepară, standardizează și se păstrează soluția titrată de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ?
- 7. Calculați și construiți curba de titrare a soluției de  $\text{AgNO}_3$  cu  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$  cu soluție de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  de aceeași concentrație ( $PS_{\text{AgSCN}} \approx 10^{-12}$ ).
- 8. De ce factori depinde valoarea saltului de pe curba de titrare prin metoda volumetrică de precipitare?
- 9. Rezolvați problemele: 11-124—11-137 ( | 2 | , p. 164–166).
- 10. Studiați și găsiți răspunsurile corecte la testele: 12-115, 12-117, 12-119—12-127 ( | 2 | , p. 193–196).

#### II. Lucrare de laborator

**Lucrarea nr. 1. Prepararea soluției standard primare de  $\text{NaCl}$  cu  $c(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ mol/l}$**



NaCl este o substanță standard (titrosubstanță) și, deci, soluția titrată se prepară prin metoda probelor precis cântărite (modul de lucru este analog celui utilizat la prepararea altor soluții standard primare).

**Lucrarea nr. 2. Prepararea și standardizarea soluției 0,05 molare de AgNO<sub>3</sub>.** AgNO<sub>3</sub> nu este o substanță standard și de aceea soluția lui se prepară prin metoda probelor aproximativ cântărite și se standardizează titrând soluția standard primară de NaCl.

### Modul de standardizare

Într-un balon conic se toarnă cu pipeta 10 ml de soluție standard primară de NaCl, se adaugă 0,2–0,3 ml soluție de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> cu partea de masă egală cu 5% și, amestecând mereu, se titrează lent cu soluția de AgNO<sub>3</sub>, a cărei concentrație molară o precizăm. Titarea se consideră terminată, când culoarea roșie-cărămizie a precipitatului, care apare în urma adăugării soluției de AgNO<sub>3</sub>, nu va mai dispărea la agitare.

Rezultatele a trei titrări se folosesc pentru calcularea valorii medii a factorului de concentrație a soluției 0,05 molară de AgNO<sub>3</sub>:

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

**Lucrarea nr. 3. Prepararea și standardizarea soluției 0,05 molare de NH<sub>4</sub>SCN.**

NH<sub>4</sub>SCN nu este o substanță standard și, deci, ea nu poate fi preparată prin metoda probelor precis cântărite. De aceea la început se prepară soluția de NH<sub>4</sub>SCN cu o concentrație apropiată de cea necesară, cântărind proba aproximativ calculată la balanța tehnică, iar apoi cu ajutorul soluției titrate de AgNO<sub>3</sub> se standardizează.

### Modul de standardizare

La balanța tehnică se cântărește circa un gram de NH<sub>4</sub>SCN pur uscat, se dizolvă în 250 ml de apă și se amestecă bine. Apoi se standardizează. Pentru aceasta, într-un balon conic se toarnă cu pipeta 10 ml de soluție titrată de AgNO<sub>3</sub>, acidulată cu acid azotic chimic pur, se adaugă 1 ml soluție saturată de sulfat dublu de fier-amoniu (indicator), se așază balonul pe o foaie de hârtie albă sub biuretă și se titrează cu soluția de

NH<sub>4</sub>SCN până la colorarea soluției în roșu. Soluția de NH<sub>4</sub>SCN din biuretă se toarnă lent, cu picătura, amestecând tot timpul energic lichidul din balon. Tiocianura de argint, care se formează, se coagulează și se depune rapid pe fundul balonului, de aceea lichidul deasupra precipitatului va fi mai transparent și în el se va observa mai ușor apariția culorii roșii.

Ecuatiile reacțiilor:



Titarea se consideră terminată, când de la o singură picătură apare o culoare roșietică, stabilă la agitare energetică. Rezultatele a trei titrări se folosesc pentru calcularea valorii medii a factorului de concentrație a soluției 0,05 molare de NH<sub>4</sub>SCN.

Legea echivalențelor:

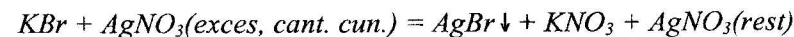
$$n(NH_4SCN) = n(AgNO_3)$$

$$F_{NH_4SCN} = \frac{F_{AgNO_3} \cdot V(AgNO_3)}{V(NH_4SCN)}$$

**Lucrarea nr.4. Dozarea bromurii de potasiu (determinarea masei KBr în soluția de analizat) prin metoda tiocianatometrică.**

Principiul metodei constă în aplicarea metodei de titrare prin diferență.

Ecuatiile reacțiilor:



Legea echivalențelor:

$$n(KBr) = n(AgNO_3) - n(NH_4SCN)$$

### Modul de lucru

O probă de soluție, primită de la profesor, se trece cantitativ într-un balon cotelat, se adaugă apă până la semn și se amestecă bine. 10 ml de soluție obținută se trece cu pipeta într-un balon conic, se adaugă 20,00 ml

(exces) soluție titrată de  $\text{AgNO}_3$ , puțin acid azotic, 1–2 ml soluție saturată de sulfat dublu de fier-amoniu și se titrează cu soluție de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  până la apariția culorii roșii (lucrarea nr.3). Rezultatele titrării se folosesc pentru calcularea masei  $\text{KBr}$  în soluția de analizat (în conformitate cu legea echivalențelor):

$$m(\text{KBr}) = (c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})) \cdot M(\text{KBr}) \cdot \frac{V_b}{V_p};$$

$$m(\text{KBr}) = T_{\text{teor.}}(\text{AgNO}_3 / \text{KBr}) \cdot (F_{\text{AgNO}_3} \cdot V'(\text{AgNO}_3) - F_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V'(\text{NH}_4\text{SCN})) \cdot \frac{V_b}{V_p}.$$

## LUCRAREA PRACTICĂ NR.16

### TEMA: Complexonometria

**Scopul:** a însuși volumetria prin reacții de complexare; a obține deprinderi practice la dozarea substanțelor anorganice prin metoda complexonometrică.

**Importanța:** complexonometria are o aplicare amplă la studierea obiectelor de profil și în practica cotidiană a farmacistului analist; Farmacopeea de Stat recomandă de dozat substanțele medicamentoase care conțin Ca, Mg, Zn, Pb, Cu etc. prin metoda complexonometrică.

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați următoarele subiecte:*

1. Volumetria prin reacții de complexare (complexometria): esența, particularitățile și clasificarea.
2. Complexonometria (esența, noțiuni despre complexoni, condițiile de titrare, indicatori, metode directe, indirecte și prin diferență).
3. Soluții titrate de lucru, prepararea lor.
4. Dozarea complexonometrică a substanțelor medicamentoase:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  etc.

#### Bibliografie

1. P. 245–258.
2. P. 11-138–11-151.
3. Conспектul prelegerilor la temă.

#### Întrebări și exerciții pentru autocontrolul însușirii temei

1. Enumerați cerințele față de reacțiile de complexare ce se folosesc în volumetrie.
2. Care substanțe organice sunt numite complexoni? Enumerați câteva exemple.
3. Dați denumirea chimică a complexonilor II și III, scrieți formulele de structură a lor.
4. Cum complexonul III ( $\text{Na}_2\text{E.D.T.A.}$ ) reacționează cu cationii bivalenți și trivalenți? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare pentru cationii:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ .
5. În ce condiții se efectuează titrarea prin metoda complexonometrică?
6. Ce substanțe organice sunt folosite în calitate de indicatori? În ce constă principiul de fixare a punctului de echivalență în acest caz?
7. Enumerați câțiva indicatori și cerințele față de ei.
8. Ce reacții stau la baza metodelor complexonometrice indirecte și prin diferență? Aduceți exemple și scrieți ecuațiile respective.
9. Cum se prepară soluția titrată de complexon III?
10. Ce soluții titrate de lucru se mai folosesc în metodele complexonometrice indirectă și prin diferență? Cum ele se prepară?
11. Care este raportul molar al cationului și ligandului în majoritatea complexonațiilor?
12. Ce substanțe medicamentoase se dozează prin metoda complexonometrică? Cum se dozează ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  când ei sunt prezenți împreună în soluție?
13. Rezolvați problemele: 11-138–11-151 ( | 2 | p. 167–169).
14. Studiați și găsiți răspunsul la testele: 12-118, 13-104, 13-105, 13-111–13-114, 13-117, 13-118 ( | 2 | , p. 194, 218–220).

#### II. Lucrare de laborator

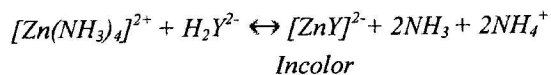
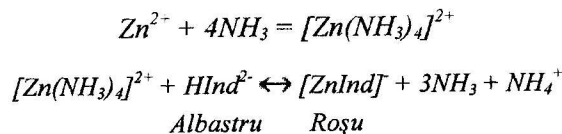
**Lucrarea nr. 1. Prepararea soluției titrate de complexon III ( $\text{Na}_2\text{E.D.T.A.}$ ) cu concentrația molară egală cu 0,05 mol/l.**

Prepararea soluției titrate de  $\text{Na}_2\text{E.D.T.A.}$  ( $\text{N}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) se efectuează prin metoda probelor precis cântărite. În cazul când nu avem substanță chimică pură, soluția preparată se standardizează, folosind substanțe standard: Zn metalic,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  etc.

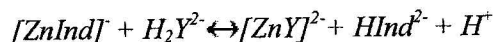
**Lucrarea nr. 2. Dozarea sulfatului de zinc în substanța  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .**

### Principiul metodei

Cationul  $Zn^{2+}$  (deci și  $ZnSO_4$ ) se dozează complexonometric în mediu alcalin, pH=9–10 creat de amestecul tampon amoniacal ( $NH_3 + NH_4Cl$ ), sfârșitul reacției fiind indicat de indicatorul negru de eriocrom T. Se formează un complexonat de zinc cu o stabilitate mai mare decât complexul generat de zinc cu indicatorul. Au loc reacțiile (în formă ionică):



În punctul de echivalență complexonul III ( $H_2Y^{2-}$ ) scoate ionii  $Zn^{2+}$  din complexul  $[Zn Ind]$ , soluția colorându-se în albastru:



### Modul de lucru

Se cântărește la balanța analitică o probă de sulfat de zinc care să conțină aproximativ 25 mg  $Zn^{2+}$  (a), se aduce cantitativ într-un balon de titrare dizolvându-se în 80–100 ml apă distilată, se adaugă 5 ml soluție tampon amoniacal și câteva miligrame de indicator negru eriocrom T, se titrează apoi sub agitația continuă cu soluția 0,05 molară de complexon III până la virajul indicatorului de la roșu la albastru.

Formula de calcul:

$$\omega(ZnSO_4) = \frac{m(ZnSO_4) \cdot 100}{a} = F_{Na_2H_2Y} \cdot c_{teor.} (Na_2H_2Y) \cdot V'(Na_2H_2Y) \cdot 10^{-3} \cdot M(ZnSO_4) \cdot \frac{100}{a};$$

SAU

$$\omega(ZnSO_4) = F_{Na_2H_2Y} \cdot T_{teor.} (Na_2H_2Y / ZnSO_4) \cdot V'(Na_2H_2Y) \cdot \frac{100}{a}.$$

**Lucrarea nr. 3. Determinarea masei  $Mg^{2+}$  și  $Ca^{2+}$  în soluție când ei sunt prezenți concomitent.**

Pentru dozarea ionilor  $Mg^{2+}$  și  $Ca^{2+}$ , când ei sunt prezenți concomitent în soluție, se folosesc doi indicatori. În prezența indicatorului negru de eriocrom T se titrează ambii componenți, iar în prezența murexidului se titrează numai ionii de  $Ca^{2+}$ .

### Modul de lucru

Soluția primită de la profesor se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, se diluează până la semn cu apă și se amestecă bine. Se ia cu pipeta o parte alicotă (10,00 ml), se trece într-un balon conic, se adaugă 25–35 ml apă, 8–10 ml soluție NaOH cu  $c(NaOH) = 1 \text{ mol/l}$ , circa 0,03 g murexid (până la colorația roșie) și lent, cu picătura, amestecând permanent, se titrează cu soluția titrată de  $Na_2E.D.T.A.$  până la trecerea culorii roșii în violetă. Se înscrie volumul consumat ( $V_1'$ ) pentru reacția cu  $Ca^{2+}$ .

Apoi la altă probă de soluție (10,00 ml) se adaugă 4–5 ml tampon amoniacal, 25–35 ml apă, circa 0,03 g indicator negru de eriocrom T și în același mod se titrează cu soluție titrată de  $Na_2E.D.T.A.$  până la trecerea culorii roșii în albastru. Se înscrie volumul ( $V_2'$ ) consumat pentru ambii componenți.

Formulele de calcul:

$$m(Ca) = F \cdot T_{teor.} (Na_2E.D.T.A. / Ca) \cdot V_1' \cdot \frac{V_b}{V_p}$$

$$m(Mg) = F \cdot T_{teor.} (Na_2E.D.T.A. / Mg) \cdot (V_2' - V_1') \cdot \frac{V_b}{V_p},$$

unde:  $V'$  – volumul soluției respective, ml.

Rezultatele a cel puțin trei titrări se prelucrează statistic și se calculează intervalul de siguranță.

## LUCRAREA PRACTICĂ NR.17

### TEMA: Volumetria prin reacții de precipitare și complexare – seminar (lucrare de control)

**Scopul:** verificarea însușirii de către studenți a metodelor volumetrice prin reacții de precipitare și complexare, aplicarea lor în practica de analiză chimică a substanțelor medicamentoase care conțin Cl, Br, I, Ca, Mg, Zn, Cu și alte elemente sau ioni.

#### I. Lucru de sine stătător în afara orelor de studiu

*Studiați și recapitulați următoarele subiecte:*

- 1) Volumetria prin reacții de precipitare (noțiunile generale, esența, cerințele față de reacții, clasificarea, calculul și construirea curbelor de titrare, factorii ce influențează saltul de titrare).
- 2) Argentometria (esența, clasificarea, soluția titrată de lucru, prepararea și standardizarea ei).
- 3) Argentometria – metoda Mohor (esența, indicatorul, condițiile de dozare, exemple de dozare a clorurilor, bromurilor și ionilor de argint, ecuații ale reacțiilor chimice).
- 4) Argentometria – metoda Fajans-Hodarov (esența, indicatorii, condițiile de dozare, ecuațiile reacțiilor respective).
- 5) Tiocianatometria – metoda Volhard (esența, indicatorul, soluția titrată de lucru, exemple de dozare, ecuațiile reacțiilor respective, avantajele și dezavantajele metodei).
- 6) Mercurimetria (esența, soluția titrată de lucru, exemple de dozare, avantajele și dezavantajele ei).
- 7) Alte metode volumetrice prin reacții de precipitare: sulfatometria, hexacianoferatometria.
- 8) Complexometria (noțiunile generale, esența, cerințele față de reacții, clasificarea).
- 9) Mercurimetria (esența, soluția titrată de lucru, indicatori, exemple de dozare, avantajele și dezavantajele ei).
- 10) Complexonometria (esența, noțiuni despre complexoni, complexon II și complexon III, reacțiile de formare a complexonaților, curbele de titrare, indicatorii și condițiile de utilizare, soluții titrare de lucru; me-

tode directe, indirecte și prin diferență; exemple de dozare, avantajele metodei).

11) Rezolvați problemele: 11-124–11-151 ( | 2 | p. 164–169),

12) Studiați și găsiți răspunsurile la testele: 12-114–12-130, 13-103–13-122, 13-124 ( | 2 | , p. 193–196, 217–221).

#### Bibliografie

1. P. 245–278.
2. P. 164–169, 193–196, 217–221.
3. Conспектul prelegerilor la temă.

## BIBLIOGRAFIE

1. Vasiliev V. P. *Chimie analitică*, vol.I „Universitas”, Chișinău, 1991.
2. Budu Grigore, Melnic Silvia. *Chimie analitică* (probleme și teste), CEP „Medicina”, Chișinău, 2009.
3. Posipaico V. S., Kozirieva N. A., Logacievă I. P. *Metode chimice de analiză*, „Universitas”, Chișinău, 1992.
4. Dorneanu Vasile, Stan Maria, Miftode Maria. *Chimia analitică: lucrări practice*. Iași, 1990.
5. Толстоусов В. Н., Эфрос С.М. *Задачник по количественному анализу*, «Химия», Ленинград, 1986.
6. Пономарев В. Д. *Аналитическая химия*, ч. 1,2. «Высшая школа», Москва, 1982.
7. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*, «Химия», Москва, 1989.

## CUPRINS

Introducere.....	3
<i>Lucrarea practică nr.1.</i> Metode de analiză gravimetrică de separare și eliminare.....	5
<i>Lucrarea practică nr. 2.</i> Metoda de analiză gravimetrică de precipitare.....	8
<i>Lucrarea practică nr. 3.</i> Metode de analiză gravimetrică, erorile determinărilor cantitative (lucrări de control).....	11
<i>Lucrarea practică nr. 4.</i> Vase de măsură a volumelor de lichide, etalonarea lor.....	13
<i>Lucrarea practică nr. 5.</i> Acidimetria. Prepararea soluției 0,1 molare de HCl și standardizarea ei.....	16
<i>Lucrarea practică nr. 6.</i> Acidimetria. Dozarea bazelor.....	21
<i>Lucrarea practică nr. 7.</i> Acidimetria. Dozarea sărurilor și amestecurilor de săruri cu proprietăți bazice.....	25
<i>Lucrarea practică nr. 8.</i> Alcalimetria. Prepararea și standardizarea soluției titrate de lucru (soluție de NaOH sau KOH). Dozarea sărurilor de amoniu.....	28
<i>Lucrarea practică nr. 9.</i> Volumetria prin reacții acido-bazice (lucrări de control).....	33
<i>Lucrarea practică nr. 10.</i> Permanganometria.....	34
<i>Lucrarea practică nr. 11.</i> Iodometria. Dozarea oxidanților.....	39
<i>Lucrarea practică nr. 12.</i> Iodometria. Dozarea reducătorilor.....	43
<i>Lucrarea practică nr. 13.</i> Bromatometria. Bromometria (titrarea bromat-bromură).....	47
<i>Lucrarea practică nr. 14.</i> Metode volumetrice prin reacții redox (lucrări de control).....	51
<i>Lucrarea practică nr. 15.</i> Volumetria prin reacții de precipitare: argentometria, tiocianatometria.....	52
<i>Lucrarea practică nr. 16.</i> Complexonometria.....	56
<i>Lucrarea practică nr. 17.</i> Volumetria prin reacții de precipitare și complexare – seminar (lucrări de control).....	60
Bibliografie.....	62