

ДӘРІС № 7

**ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ
ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІ:**

**ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ
ЙОДОМЕТРИЯ
ХРОМАТОМЕТРИЯ**

ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІ

РЕДУКТОМЕТРИЯ

**титрант –
ТОТЫҚСЫЗДАНДЫР-
ҒЫШТЫҢ ерітіндісі**
(аскорбин қышқылы,
гидразин, гидрохинон)

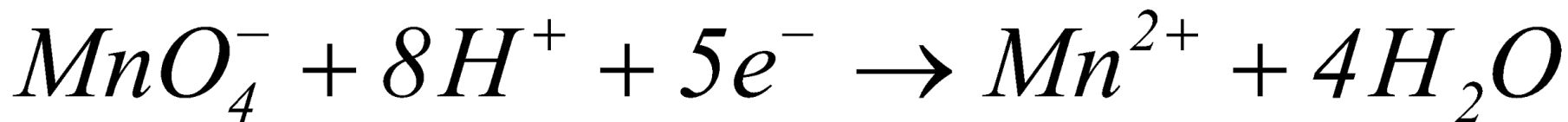
ОКСИДИМЕТРИЯ

**титрант –
ТОТЫҚТЫРҒЫШТЫҢ
ерітіндісі**
(калий перманганаты,
йод, калий бихроматы)

Перманганатометрия әдісінде титрант ретінде күшті тотықтырғыш болып келетін KMnO_4 - калий перманганатының тотықтырғыш қасиеттеріне негізделген.

KMnO_4 ортаның рН шамасына байланысты әртүрлі өнімге дейін тотықсызданады:

- қышқылдық ортада (ерітінді түссізденеді)

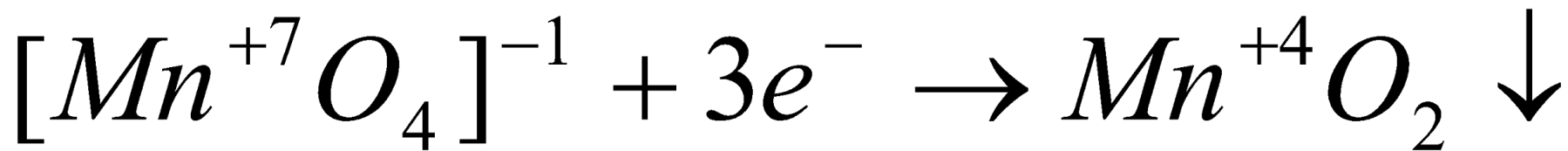


күлгін
түсті

$$E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,59\text{V}$$

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{1}{+ne} = 158 \cdot \frac{1}{5} = 31,6\text{г} / \text{моль}$$

- *бейтарап ортада* (ерітінді сары түсті)

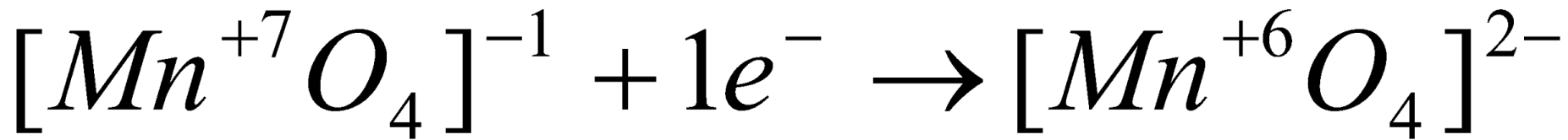


күлгін түсті

$$E^0_{MnO_4^- / MnO_2} = 0,59V$$

$$\mathcal{E}_{KMnO_4} = M_{KMnO_4} \cdot \frac{1}{+ne} = 158 \cdot \frac{1}{3} = 52,6g / \text{моль}$$

- сілтілік ортада (ерітінді жасыл түсті)



перманганат ион
күлгін түсті

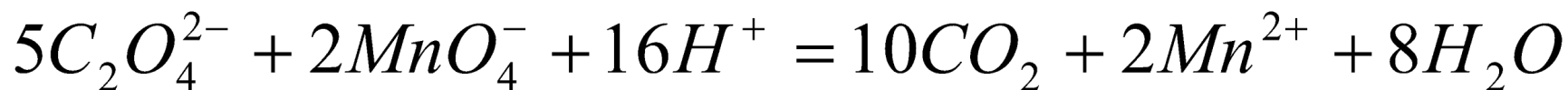
манганат ион
жасыл түсті

$$E^0_{MnO_4^- / MnO_4^{2-}} = 0,56 V$$

$$\mathcal{E}_{KMnO_4} = M_{KMnO_4} \cdot \frac{1}{+ne} = 158 \cdot \frac{1}{1} = 158g / \text{моль}$$

Перманганатометриялық титрлеуді көбісінде тек күшті қышқылдық ортада жүргізеді, ол үшін тек 2н H_2SO_4 күкірт қышқылы ерітіндісін қолданады.

$KMnO_4$ стандартталған ерітіндісінің титрін анықтау үшін қымыздық қышқылының дигидраты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ немесе сусыздандырылған $Na_2C_2O_4$ натрий оксалатының біріншілік ерітінділері қолданады:



Титрлеуді бейтарап ортада өткізгенде редокс-индикаторларды қолдануға болады:

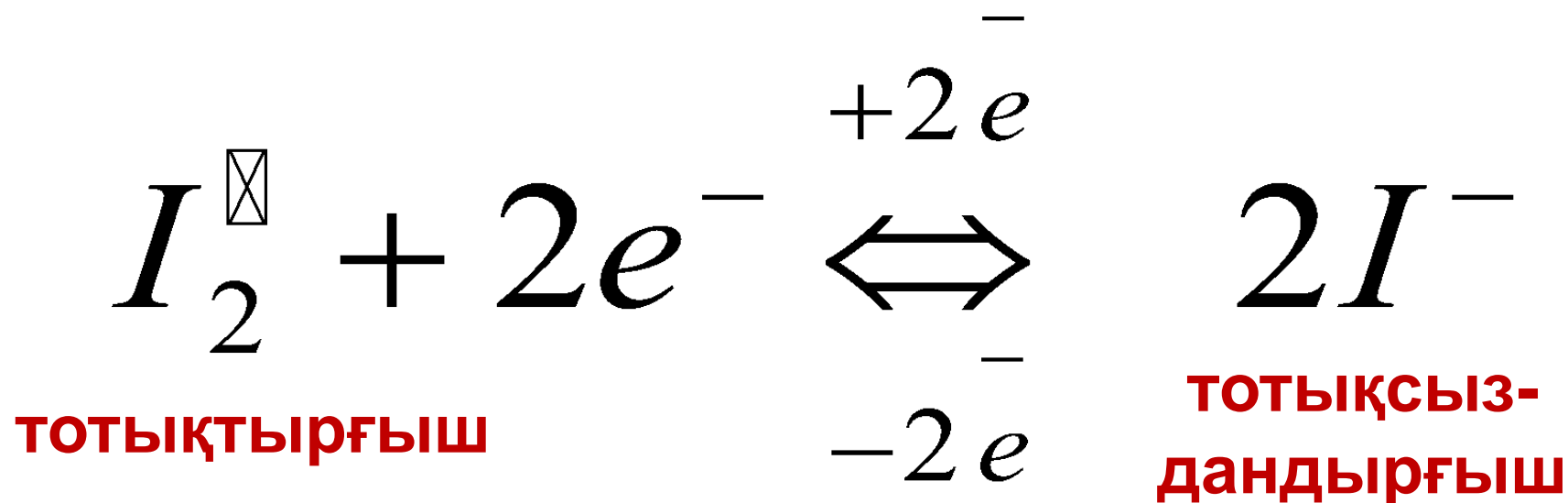
- дифениамин,**
- дифениламинсульфоқышқылын**
- ферроинды.**

Перманганатометриялық титрлеуді тура, кері және жанама жолмен жүргізеді.

Перманганатометрияның практикалық қолданылуы:

- тура титрлеумен тотықсыздандырғыштарды анықтайды – Fe^{2+} , Sn^{2+} , U^{2+} , оксидтерді, нитриттерді, сутегі пероксиді;
- кері титрлеумен тотықтырғыштарды анықтайды – PbO_2
- жанама титрлеумен тотықтырғыш қасиеті жоқ иондарды анықтайды, мысалы аз еритін оксалаттар түзетін катиондарды: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}
- органикалық қосылыстарды – метанол, құмырсқа, шарап, лимон, салицил қышқылдарын, глицерин, фенол, формальдегид.

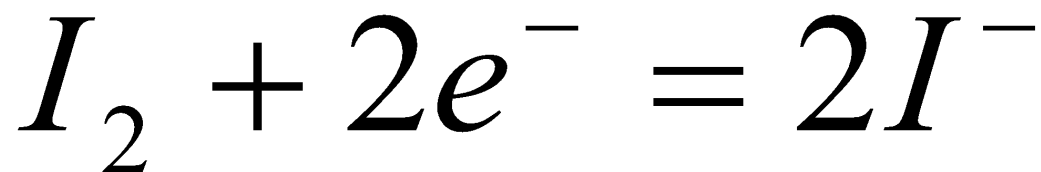
Йодометрия әдісінің негізінде келесі реакция жатыр:



$$E^0_{I_2/2I^{-}} = 0,545V$$

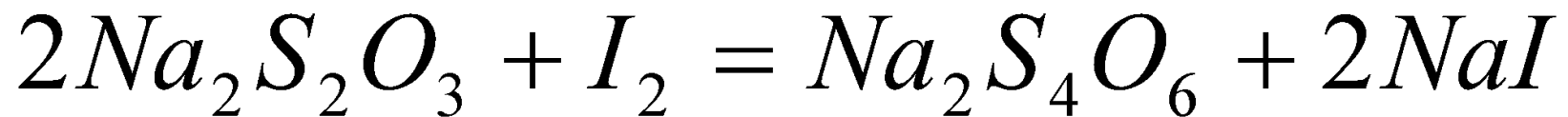
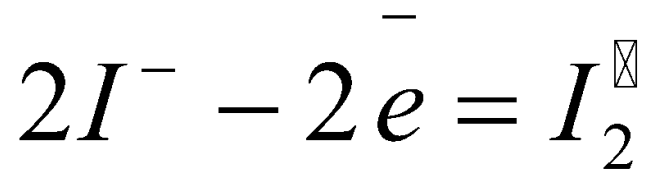
Йодтың тотықтырғыштық және тотықсыздандырғыштық қасиеттеріне қарай йодометрияны екі әдіске бөледі:

1) ЙОДОМЕТРИЯ – титрант I_2 ерітіндісі. Титрлеуді I_2 бос йод ерітіндісімен жүргізеді, мұнда йод тотықтырғыш ретінде пайдаланады, **индикатор – крахмалды** бірден зерттелетін ерітіндіге қосады. Эквиваленттік нүктені крахмалдың йодпен көк бояуы пайда болуымен анықтайды:



2) ЙОДИМЕТРИЯ – титранттар **KI** және **Na₂S₂O₃**

Титрлеуді калий йодиді KI ерітіндісімен жүргізеді, нәтижесінде бөлініп шыққан бос йодты натрий тиосульфатының стандартталған ерітіндісімен титрлейді. Мұнда (I⁻) йодид-ион тотықсыздандырғыш ретінде қолданады. **Индикатор** – **крахмалды** титрлеудің соңында қосады.



Йод ерітіндісінің нақты титрі стандартталған $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ натрий тиосульфаты ерітіндісі бойынша аптасына 2-3 рет анықталады.

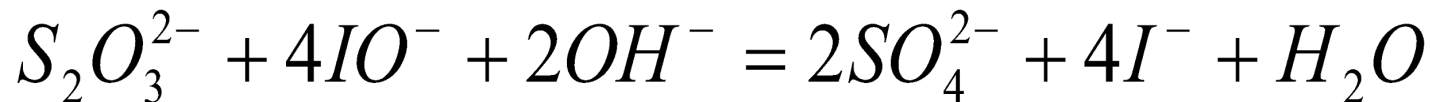
Ал натрий тиосульфатының жұмысшы ерітіндісін қайта кристалданған тұзынан дайындайды, оның дәл концентрациясын $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калий бихроматының стандартты ерітіндісі арқылы анықтайды.

Йодометриялық реакцияларды бірнеше жолмен өткізуге болады:

- **Индикаторсыз жолмен** – бұл жағдайда ерітіндідегі бос күйдегі йод сары түске боялады, мысалы 0,1М 100мл ерітіндіде оның сары бояуы көзге жақсы көрінеді.
- **Йодтың сұйытылған немесе боялған ерітіндісін титрлегенде индикатор ретінде крахмал қолданады**, оның әсерінен йод бар ерітінді қою көк түске боялады. Бұл реакцияның сезімталдығы жоғары, сондықтан йодтың концентрациясы дәлірек анықталады. Крахмалдың ерітіндісі тұрақсыз және бірнеше күн сақтағанда ауадағы бактериялардың әсерінен бұзылады, сондықтан оған хлороформ немесе HgI_2 қосады. Крахмал титрлеудің соңында, ерітінді сарғыш түске боялғанда, қосылады, себебі йодтың жоғары концентрациялары крахмалды бұзады.
- **Йодпен қою көк бояуды крахмалмен қатар, коллоидты ерітінді түрінде болатын келесі қосылыстар береді** – кейбір сирек кездесетін элементтердің ацетат тұздары, кумарин, флаван, α -нафтафлаван, вариамин көк, үшфениларсоний йодиді және т.б. заттар.

Йодты натрий тиосульфатымен титрлеу кезінде келесі ережелерді міндетті түрде сақтау қажет:

- 1) **титрлеуді салқын бөлмеде өткізу қажет**, себебі бос йод ұшады және жоғары температура реакцияның сезімталдығын төмендетеді;
- 2) **крахмал индикаторын титрлеудің соңында қосу**;
- 3) титрлеуді күшті сілтілік ортада өткізуге болмайды, себебі сілтілік ортада бос йод тотығып гипойодит және т. б. қосымша өнімдер түзу мүмкін, ал түзілген гипойодит иондары тиосульфатты сульфатқа дейін тотықтырады:



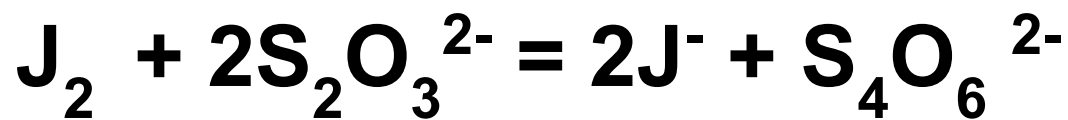
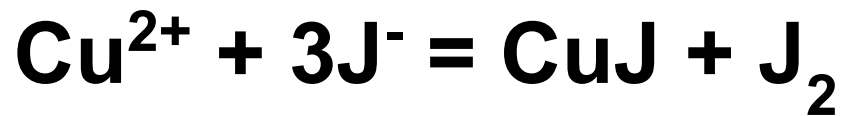
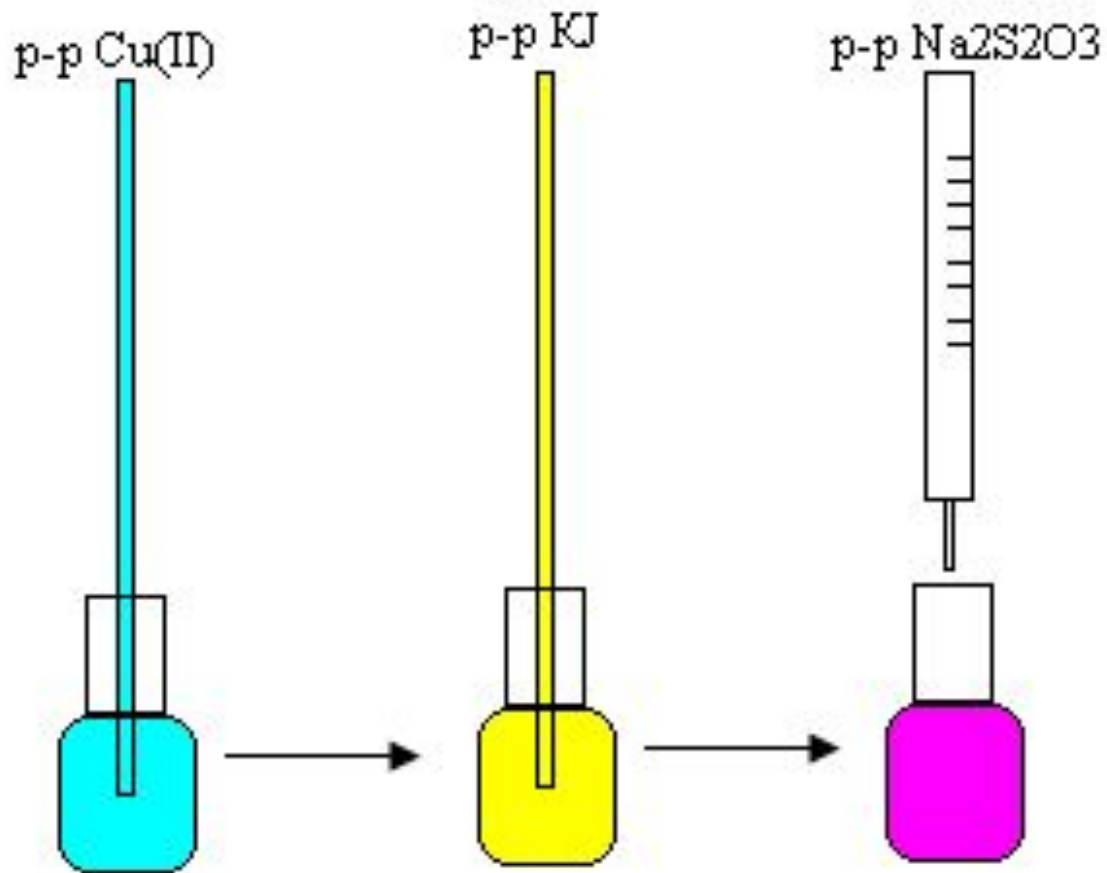
- 4) **йодометриялық титрлеуді рН<8 жағдайда, ал сұйытылған ерітінділерді (0,01М) рН<7 жағдайда титрлеген дұрыс.**

Йодтың тотықтырғыш потенциалы күшті тотықтырғыштар мен күшті тотықсыздандырғыштардың потенциалдары шамаларының арасында орташа орын алады, сондықтан ***йодометрия әдісінің әмбебаптылығы – тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштарды бірден анықтауға болады.***

Йодометрияның қолданылуы:

- тотықсыздандырғыштарды анықтауда – As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} қосылыстарын, сульфиттерді, H_2S , ZnS ;
- тотықтырғыштарды анықтауда – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, аз еритін хроматтарды (Pb^{2+} , Ba^{2+});
- мыстың балқымаларында (қола, латунь) және кендерінде жанама йодометриялық титрлеу әдісімен мыстың мөлшері анықталады;
- йодометриялық әдіспен судың құрамындағы еріген оттектің мөлшерін анықтаудың дәстүрлік әдісі – Винклер әдісі болып табылады;

- майлардың сапасын зерттеуде олардың құрамындағы пероксидтердің мөлшерін йодометриялық әдіспен анықтайды;
- органикалық қышқылдарды анықтау (шарап, лимон, оксиқышқылдар);
- органикалық еріткіштерде судың мөлшерін анықтау;
- органикалық қосылыстарды анықтау – қанттар, құмырсқа альдегиді, ацетон, спирттер, азотты және күкіртті қосылыстар.



Индикатор - крахмал