**9-ші, 10-ші зертханалық жұмыстар**

**Иодометриялық титрлеу. Иодометриямен мысты анықтау.**

Иодометриялық әдіс I2- нің I- – иондарына дейін тотықсыздану, не I- – иондарының бос иодқа дейін тотығуына байланысты тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген:

I2 + 2е → 2 I-, fэкв.( I2) = 1/2,

Иод перманганат пен бихроматқа қарағанда әлсіз тотықтырғыш, ал I- – иондары Сr3+ пен Мn2+ иондарымен салыстырғанда күшті тотықсыздандырғыш. Осыған байланысты I2/2I- тотығу-тотықсыздану жұбын екі жақты пайдалануға болады: 1) тотықсыздандырғыштарды I2-мен титрлеп анықтау; 2) тотықтырғыштарды I- -иондарымен тотықсыздандыру. I- иондарының тотығуы нәтижесінде бөлініп шыққан иодты натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрлеу:

I2 + 2S2O32- → 2 I- + S4O62-

2S2O32- -2e → S4O62-, fэкв.(Na2S2O3) =1, себебі екі тиосульфат ионы екі электрон жоғалтады.

Сонымен иодометриялық әдісте жұмысшы ерітінділер ретінде иодтың және тиосульфаттың ерітінділері пайдаланылады.

Тиосульфаттың ерітіндісі. Тиосульфаттың химиялық таза кристалды түрін Na2S2O3⋅5Н2О белгілі жағдайда алуға болады. Бірақ тиосульфаттың судағы ерітіндісі тұрақсыз. Мысалы, ол суда еріген көмір қышқыл газымен әрекеттеседі:

СО2 + Н2О + S2O32- → НСО3- + НSO3- + S↓

Пайда болған NaНSO3 иодпен әрекеттескенде:

НSO3- + I2 + Н2О → НSO4- + 2 I- + 2Н+

НSO3- + Н2О -2е → НSO4- + 2Н+, fэкв.(NaНSO3) =1/2

Тиосульфатқа қарағанда иодтың екі есе артық мөлшері жұмсалады. Осыған байланысты тиосульфаттың иодпен алған титрі артады. Сонымен қатар тиосульфат ерітіндісінің титрі онда ауадан еріген оттегімен әректеттесуі нәтижесінде де өзгереді:

2S2O32- + О2+ → 2SO42- + 2S↓

Осыған байланысты дайындалған тиосульфат ерітіндісінің титрін оншақты күннен кейін ғана бихромат арқылы анықтайды. Бихроматтың дәл нақты мөлшерін суда ерітеді, оған қышқыл ортада калий иодидінің артық мөлшерін құяды. Реакцияласу нәтижесінде бос иодтың бихроматқа эквивалентті мөлшері бөлінеді де:

Сr2О72- + 6I- + 14Н+ → 2Сr3+ + 3I2 + 7Н2О

ол әрмен қарай тиосульфатпен титрленеді.

Иодтың ерітіндісі

Иодтың судағы ерігіштігі өте аз (~0,2 г/л не 2⋅10-3моль/л), сондықтан оның концентрациясы белгілі ерітіндісін кристалды химиялық таза иодтың дәл нақты мөлшерін концентрлі КI ерітіндісінде ерітіп дайындайды. Бұл жағдайда ерітіндіде I3- комплексінің пайда болуына байланысты иодтың судағы ерігіштігі артады.

Иодтың ерітіндісін салқын жерде, қоңыр , тығыз тығынмен жабылған шыны сауытта сақтайды. Уақыт бойынша иод ерітіндісінің титрін тексеріп тұрған жөн, себебі ұзақ сақтағанда суда еріген оттегімен йодид-иондарының тотығуы нәтижесінде:

4I- + O2 + 4Н+ → 2I2 + 2Н2О

иодтың концентрациясы артады. Иод ерітіндісінің титрін тиосульфат, не арсенит ерітінділерін пайдаланып анықтайды.

Иодометриялық әдісте индикатор ретінде иодпен ашық көк түсті қосылыс беретін крахмал пайдаланылады. Иодометриялық титрлеуді комнаталық температурада және ерітіндінің рН 0-7 аралығында жүргізеді. Сілтілі ортада төмендегі реакциялардың жүруі нәтижесінде титрлеу қиындайды:

I2 + 2ОН- → IО- + I- + Н2О

4IО- +S2O32- + 2ОН- → 2SO42- + 4I- + Н2О

Күшті қышқылды ортада иодид – иондарының ауадағы оттегімен тотығу қаупі туады. Иод ерітіндісімен белгілі жағдайда тікелей As(III), Sb(III), Sn(II), сульфит, күкіртті сутегі т.б. тотықсыздандырғыштарды титрлеуге болады. Иодометрия­лық жолмен мыс (II) иондарын оның тотықтырғыш қасиетін пайдаланып анықтауға болады:

2Cu2+ + 4I-→ 2CuI↓ + I2 (10.7)

Бөлініп шыққан иодты тиосульфаттың титрі белгілі ерітіндісімен титрлейді.

Сонымен қатар, осы жолмен тотықтырғыш қасиет көрсетпейтін, бірақ аз еритін хроматтар түзетін катиондарды да (барий, қорғасын т.б.) анықтауға болады. Ол үшін анализдейтін катионды хромат түрінде толық тұнбаға түсіреді, тұнбаны сүзіп, жуып, қышқылда ерітеді. Мысалы:

2ВаСrО4↑ + 2Н+ → 2Ва2+ +Сr2О72- + Н2О

Ерітіндідегі бариға эквивалентті мөлшерде бөлініп шыққан бихромат-иондарын иодометриялық әдіспен анықтайды:

Сr2О72- + 6I- + 14Н+ → 2Сr3+ + 3I2 + 7Н2О

I2 + 2S2O32- → S4O62- + 2I-

Бұл әдістің бір артықшылығы – йодид иондарымен белгілі стехиометриялық реакцияға қатысатын кез-келген тотықтырғыштарды сутек және металл асқын тотықтары, суда еріген оттегі т.б. анықтауға болады.

Иодометриялық әдіспен мысты анықтау төмендегі реакцияға негізделген.

2Сu2+ + 4 J→2Сu J↓ + J2

Мыстың ерітіндісіне калий иодидін қосқанда орыналмастыру реакциясы нәтижесінде мысқа эквивалентті иодтың мөлшері бөлініп шығады:

Эси = 63,54/1=63,54 г

Бөлініп шыққан иод тиосульфатпен титрленеді.

2Na2S2O3 + J2 = Na2S4O6 +2 Na J

**Анықтау жолы**

1. **Тиосульфаттың ерітіндісін дайындау.**

Тиосульфат тұзы бірінші стандарт ретінде пайдалынылмайды. Себебі, оның ерітіндісі қышқыл ортада тұрақсыз. Тиосульфат ерітіндісінің концентрациясы суда еріген СО2 және оттегінің әсерінен кемиді. Сондықтан тисульфаттың ерітіндісі дайындалғаннан кейін оның концентрациясын 10 күн өткеннен кейін ғана анықтайды. Натрий тиосульфаты ерітіндісінің титрін бихромат ерітіндісі арқылы анықтайды.

1. **Бихромат ерітіндісін анықтау.**

Химиялық таза калий бихроматы тұзының массасын аналитикалық таразыда дәл өлшеп, 200(250) мл өлшем колбасына көшіреді. Өлшендіні суда ерітіп, колбаны белгісіне дейін дистилденген сумен толтырып, бірнеше рет аударып араластырады. Дайындалған ерітіндінің нормалдығын анықтайды. Қажетті салмақ мөлшерін төмендегі формуламен есептейді.

 mK2Cr2O7=N∙V/1000∙MK2Cr2O7∙fK2Cr2O7

Егер 200 (250) мл 0,02 Н калий бихроматы ерітндісін дайындау керек болса, онда

m K2Cr2O7 = 200(250)∙0.02∙294,2∙/1000∙1/6= 0,1961(0,2452)

1. **Тиосульфат ерітіндісінің титрін анықтау**.

Тиосульфат ерітіндісінің титрін анықтау үшін жанама әдіс – алмастыру әдісін қолданып, төмендегі реакцияға негізделген.

Cr2O7 2-  + 6J- +14H+ →3J2 +2Cr3+ +7H2O

Титрлеу колбасына 10 мл 20 % калий иодидінің және 10 мл 2Н күкірт қышқылының ерітіндісін қосады. Алынған қоспаға калий бихроматының ерітіндісінің аликвотты бөлігін құйып, иодтың ұшуын тоқтату үшін колбаны сағат шынысында қыздырады да, 5 минут колбаның бетін шынымен жауып, қараңғы жерге қояды да, колбаның үстіне шыныны шайып жібереді. Содан кейін ерітіндіге 50-100 мл дистилденген су қосып, бюреткаға құйылған тиосульфатпен индикатырсыз тамшылап ерітіндіні түсі қоя қоңырдан сары түске өзгергенше титрлейді. Осы ерітіндінің үстіне 2 мл крахмал қосып, әрімен қарай тиосульфатпен ерітіндінің көк түсі жойылғанша титрлейді. N1 ∙ V1 = N2 ∙ V2 формуласын қолданып, тиосульфат ерітіндісінің нормальдығын концентрациясы белгілі бихромат ерітіндісімен және оның кеткен көлемі арқылы есептейді.

**4. Анализдейтін ерітіндіден мысты анықтау**

Тирлейтін колбаға 10 мл 20% калий иодидінің ерітіндісін, 5 мл 4Н күкірт қышқылының ерітіндісін және пипеткамен алынған анықтайтын заттың ерітіндісін қосып. Реакция толық жүру үшін колбаның беті шынымен жабылып, 5 минут аралығында қараңғы жерде қалдырылады. Сонан кейін колбаның үстіне шыныны шайып жібереді. Дайындалған қоспаны бюреткаға құйылған тиосульфат ерітіндісімен титрлейді. Тұнбасы бар ерітіндінің түсі қоя қоңырдан сары түске ауысқаннан кейін 5 мл крахмал қосылады. Көкке боялған сұйықты тиосульфатпен арымен қарай титрлейді.(Титрлеу біткеннен кейін тұнба мыс тұнбасы піл сүйегі түстес болады.)

**Есептеу:** анализдейтін ерітіндідеге мыстың құрамын төмендегі формула арқылы есептейді:

mCu = N Na2S2 О3 ∙ V Na2S2 О3 ∙ ЭCu ∙ Vө.к. /1000∙ Vаl

**Крахмал ерітіндісін дайындау.**

0,5 грамм крахмалды бірнеше милилитр суық сумен ысқылайды. Алынған пастаға 100 мл ыстық су құйып, 2 минуттай қайнатады (ерітінді түссізденгенше) және ыстықтай фильтрлейді. Филтрлеудің орынына крахмалды біраз тұрғызып қойып, тұндырып ерітіндінің жоғары сұйық қабатын алады.