

# Аналитикалық химия. 2 б.

## Сандық талдау әдістері.

### Дәріс №2.

1. Тұндырып титрлеу. Әдістің жіктелуі, реакцияларға қойылатын талаптар.
2. Аргентометрия. Титрлеу қисықтары, олардың пішініне әр түрлі факторлардың әсері.
3. Аргентометрия: эквивалентті нүктені Мор, Фольгард, Фаянс тәсілдерімен анықтау.
4. Әдістің практикалық қолданылуы.

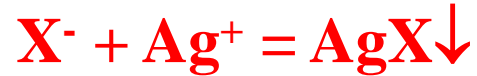
## Тұндырып титрлеуде анықталатын зат пен реакцияға қойылатын талаптар:

- Анықталатын зат суда жақсы еруі керек және тұндыру реакциясында титрантпен толық әрекеттесуі керек;
- Реакция нәтижесінде алынған тұнба іс жүзінде ерімеуі керек:  
( $EK < 10^{(-8 \div -10)}$ ,  $S < 10^{-5}$ ).
- Титрлеу нәтижелері адсорбциялық (қоса тұну) құбылыстармен бұрмаланбауы керек.
- Тұнба түзілуі тез өтуі керек;
- Эквивалентті нүктені анықтау мүмкіндігі болуы керек.

## Қолданылатын тирантқа байланысты тұндырып титрлеу әдісінің жіктелуі:

- Аргентометрлеу ( $\text{AgNO}_3$ )
- Меркурометрлеу ( $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ )
- Тиоцианатометрлеу ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$ )
- Сульфатометрлеу ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  не  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ )
- Хроматометрлеу ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )
- Гексацианфератометрлеу ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

# Аргентометрлеу

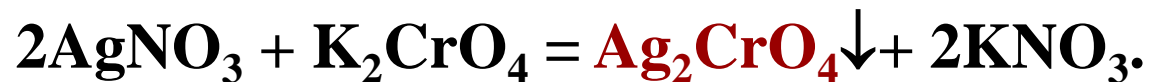


мұндағы:  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$  және т.б.

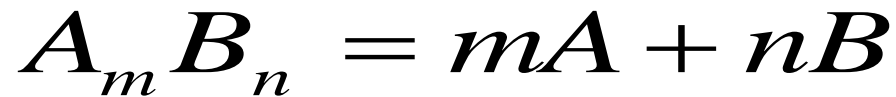
- **Титрант:**  $AgNO_3$  – тың екіншілік стандартты ерітіндісі
- **Стандарттау** натрий хлоридінің біріншілік стандартты ерітіндісімен



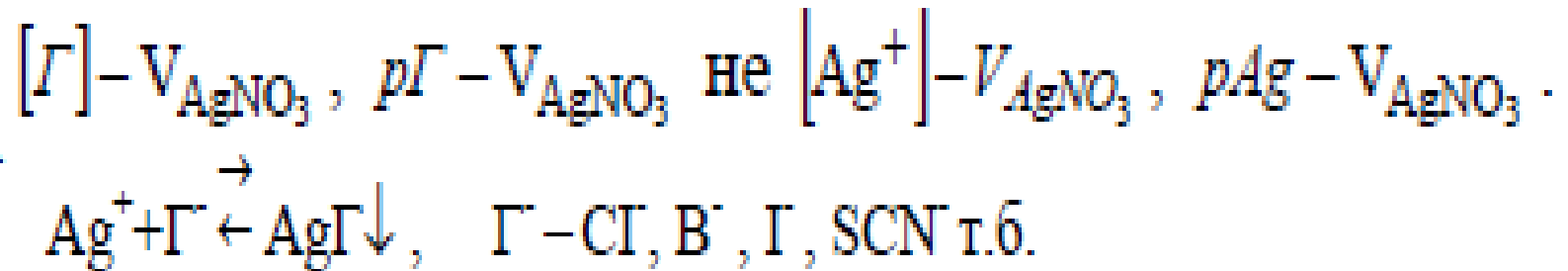
- **Стандарттауда қолданылатын индикатор** - 5 % калий хроматы  $K_2CrO_4$  (күміс хроматының қызыл-қоңыр тұнбасы пайда болғанша):



## Аргентометрлеу. Титрлеу қисықтары.



$$EK = [A]^m \cdot [B]^n$$



### Потенциометрлік титрлеу

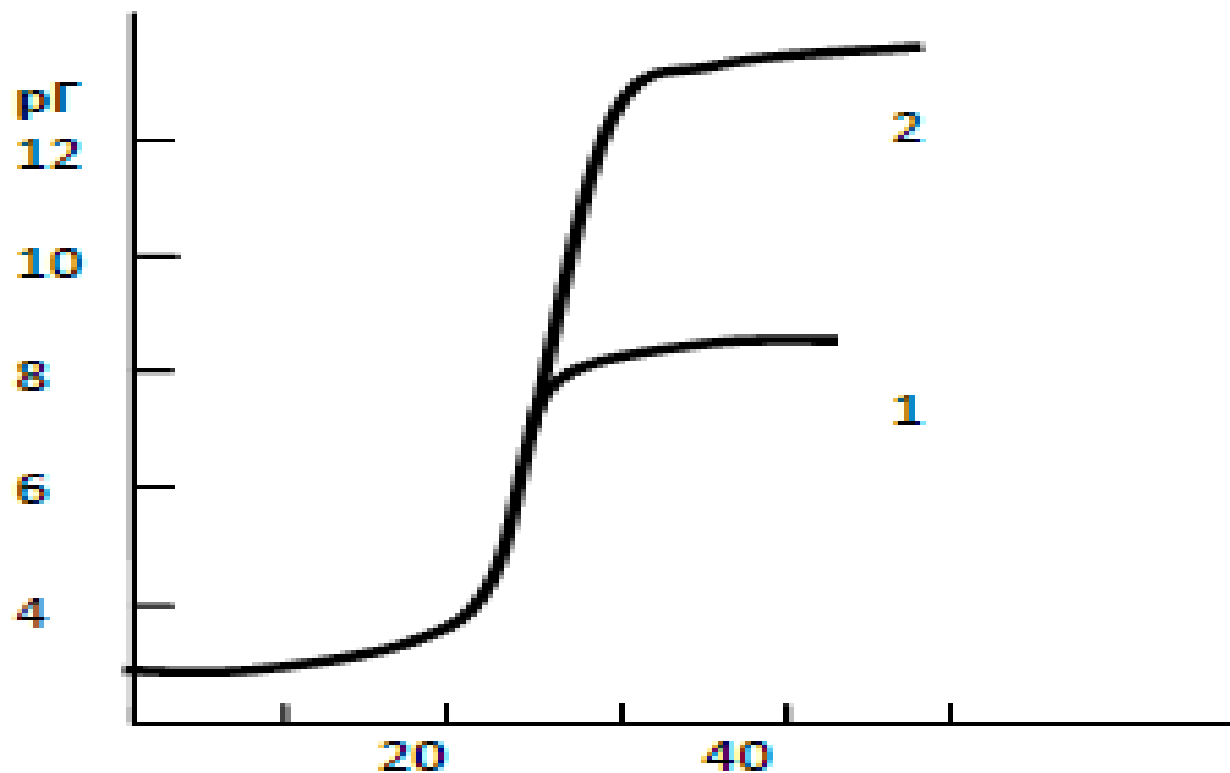
$$E = E^0 + 0,059 \lg [Ag^+]; \quad Ag^+ + e \leftrightarrow Ag; \quad (E_{Ag} - V_{Ag})$$

## 25,0 мл 0,1 М NaCl + 0,1 М AgNO<sub>3</sub>

Титрлеу нүктелері	Жүйе құрамы	$pCl = -\lg[Cl^-]$
Титрлегенге дейін	0,1 М NaCl	$pCl = -\lg[Cl^-] = \lg 10^{-1} = 1.00.$
Экв. нүктеге дейін	NaCl + AgCl↓	$[Cl^-]^* = (C_{Cl} \cdot V_{Cl}^0 - C_{Ag} \cdot V_{Ag}) / (V_{Cl}^0 + V_{Ag})$
Экв. нүкте	AgCl↓ ↔ Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	$[Cl^-] = \sqrt{K_s(AgCl)} = \sqrt{1.78 \cdot 10^{-10}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ М},$ $pCl = pAg = 4.88.$
Экв. нүктеден кейін	Ag <sup>+</sup> + AgCl↓	$[Ag^+]^* = (C_{Ag} \cdot V_{Ag} - C_{Cl} \cdot V_{Cl}^0) / (V_{Cl}^0 + V_{Ag}) ;$ $[Cl^-] = \frac{K_s(AgCl)}{[Ag^+]}; \quad pAg = pK_s - pCl.$

$V_{Ag, \text{мл}}$	0.00	20.00	24.00	24.90	25.00	25.10	26.00	30.00
$[Cl^-], \text{М}$	$10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	
pCl	1.00	1.96	2.69	3.70	4.88	6.10	7.04	
$[Ag^+], \text{М}$	-	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$8.6 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
pAg	-	7.81	7.07	6.06	4.88	3.70	2.72	
$E_{Ag}, \text{В}$	-	0.35	0.39	0.45	0.51	0.58	0.64	

# Стандартты хлорид(1) және иодид (2) ерітінділерін күміс нитраты ерітіндісімен титрлеу қисықтары

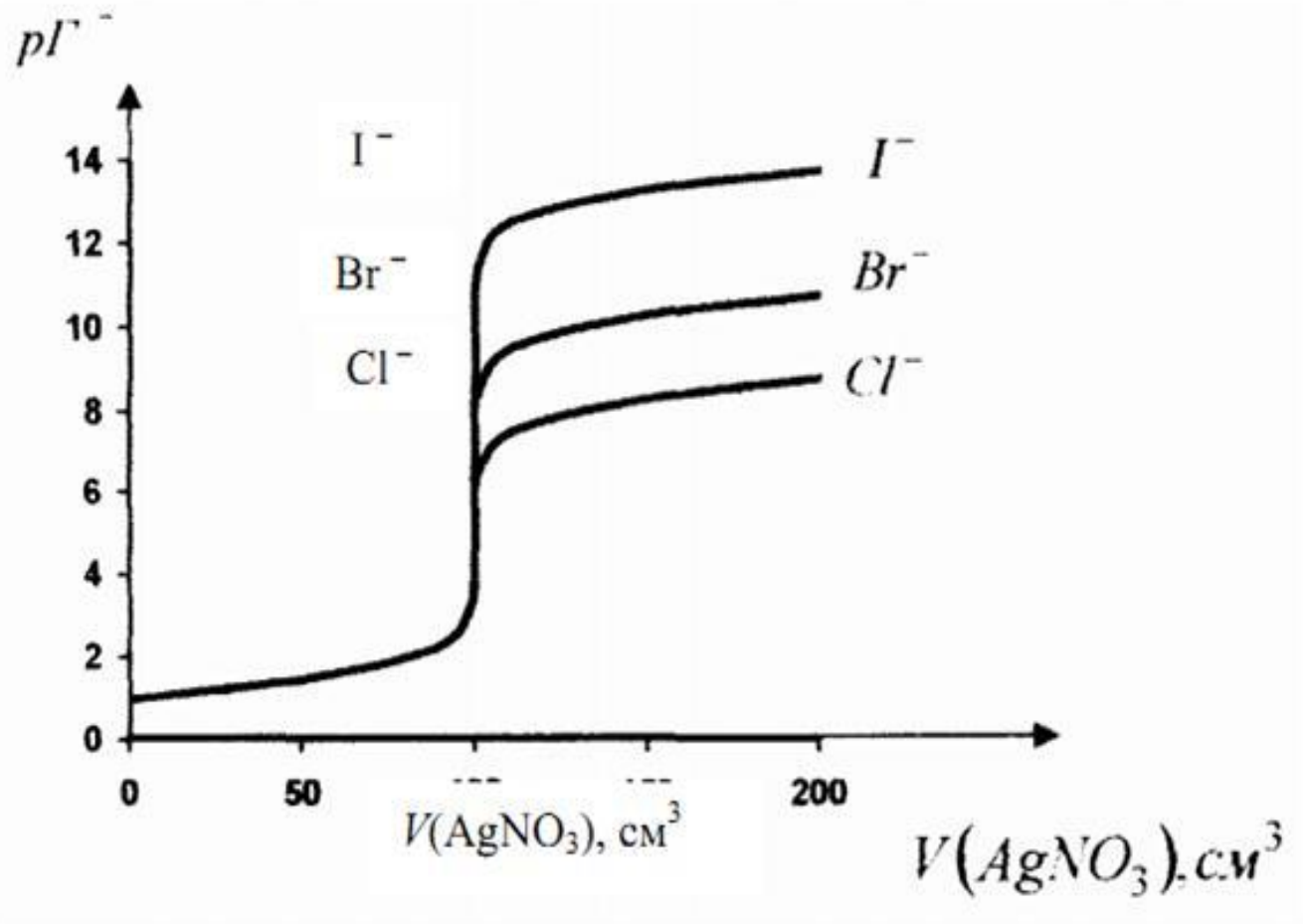


## Тұндырып титрлеудегі титрлеу қисығының секірісін анықтайтын факторлар

- **Ерітіндідегі титрант пен анықталатын ион концентрациясы** (концентрация артқан сайын титрлеу секірісі үлкен болады)
- **Тұнба ерігіштігі** (тұнба ерігіштігі төмендеген сайын титрлеу секірісі үлкен болады)
- **Температура** (температура жоғарылаған сайын тұнба ерігіштігі артады және титрлеу қисығының секірісі азаяды)
- **Ерітіндінің иондық күші** (ерітіндінің иондық күші артқан сайын тұнба ерігіштігі артады және титрлеу қисығының секірісі азаяды)



# Титрлеу қисығы секірісіне тұнба ерігіштігінің әсері

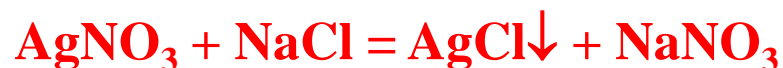


# Аргенометрлеуде титрлеудің соңғы нүктесін анықтау әдістері

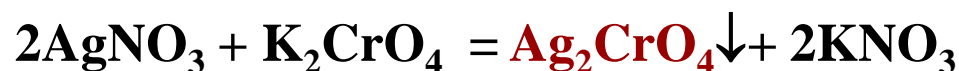
- **Индикаторсыз:**
  - *Гей-Люссак* («тең лайлану») әдісі
- **Индикаторлы:**
  - *Мор* әдісі (тура титрлеу)
  - *Фаянс* – Фишер – Ходаков әдісі (адсорбц.индикатор)
  - *Фольгард* әдісі (кері титрлеу)

# Мор әдісі

- **Титрант:**  $\text{AgNO}_3$  – екіншілік стандартты ерітінді
- **Стандарттау** натрий хлоридінің біріншілік стандартты ерітіндісін пипеттеу тәсілімен :



- **Индикатор** - 5 % калий хроматы  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (күміс хроматының қызыл-қоңыр тұнбасы пайда болғанша):



- **Анықталатын заттар:** хлорид  $\text{Cl}^-$ , бромид  $\text{Br}^-$ .
- **Орта:**  $\text{pH} \sim 6,5 \div 10,3$  ( $\text{pH} < 6,5$  -  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  еріп кетеді;  $\text{pH} > 10,3$  -  $\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ ).
- **Қолданылуы:** натрий хлориді, калий хлориді, натрий бромиді, калий бромидін және т.б. сандық анықтау.

	$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgJ}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$
$K_s :$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
$S, \text{ моль/л} :$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$

## Мор әдісімен титрлеуде индикатор ( $K_2CrO_4$ ) мөлшерін есептеу

**Экв. нүктеде:**  $AgCl \leftrightarrow Ag^+_{э.н.} + Cl^-$ ;  $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$

$K_s(AgCl) = 1.8 \cdot 10^{-10}$ ;  $S(AgCl) = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;

$K_s(Ag_2CrO_4) = 1.1 \cdot 10^{-12}$ ;  $S(Ag_2CrO_4) = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;

**Экв. нүктеде:**  $[Ag^+]_{э.н.} = S(AgCl) = \sqrt{K_s(AgCl)} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} \cong 10^{-5} \text{ M/л}$ ;

$[CrO_4^{2-}]_{э.н.} = K_s(Ag_2CrO_4) / [Ag^+]^2 = 10^{-12} / (10^{-5})^2 = 10^{-2} \text{ M/л}$  ;

**Мысалы:**  $C(K_2CrO_4) = 10\%$ ,  $V_{ep.} \approx 50 \text{ мл}$ ;  $V(K_2CrO_4) = ?$

$m(K_2CrO_4) = C_M \cdot V_{ep.} \cdot M(K_2CrO_4) / 1000 = 10^{-2} \cdot 50 \cdot 200 / 1000 = 0.1 \text{ грамм}$ .

$m_{epit.} = m(K_2CrO_4) \cdot 100 / \omega(\%) = 0.1 \cdot 100 / 10 = 1 \text{ гр}$ .

$\rho(ep.) \approx 1 \text{ г/см}^3$ ;  $V(K_2CrO_4) \approx 1 \text{ мл } 10\%$ .

## Мор әдісінің кемшіліктері:

- Қышқылды ортада титрлеуге болмайды:

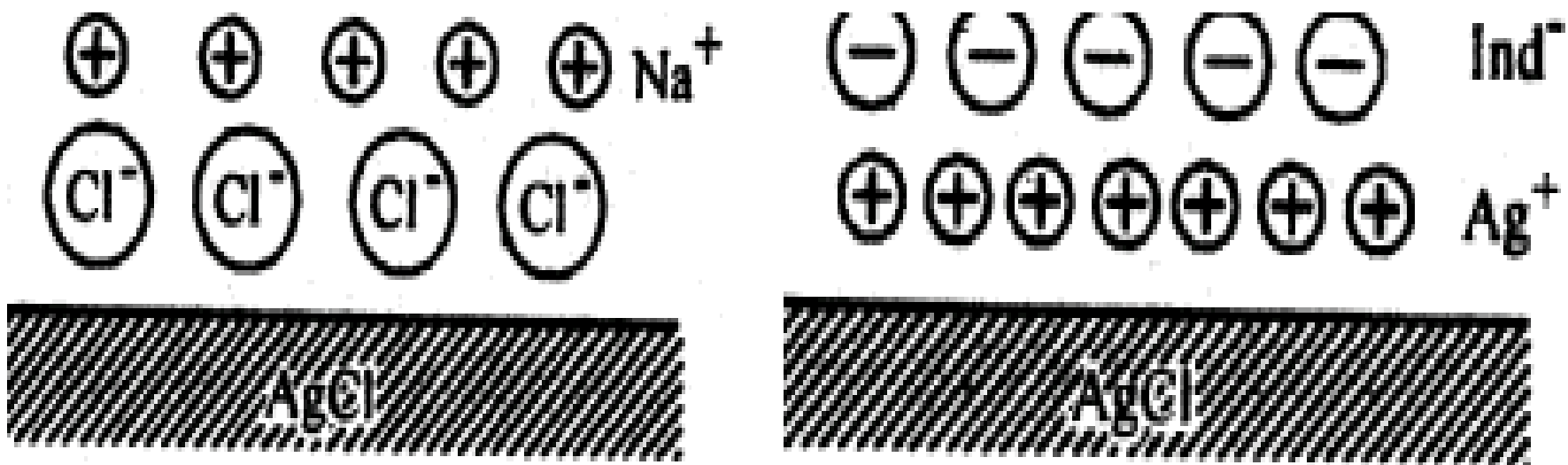
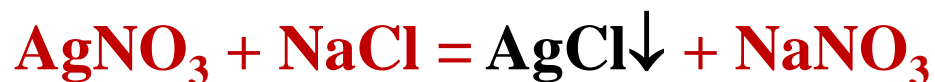


- Күміспен комплекс беретін аммиак және т.б. иондар, молекулалар қатысында титрлеуге болмайды.
- Көптеген катиондар ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , және т.б.) қатысында титрлеуге болмайды, себебі олар  $\text{CrO}_4^{2-}$  хромат ионымен түсті тұнба беруі мүмкін.
- Тотықсыздандырғыштар қатысында титрлеуге болмайды, себебі олар  $\text{CrO}_4^{2-}$  хромат ионын  $\text{Cr}^{3+}$  ионына дейін тотықсыздандыруы мүмкін.
- Көптеген аниондар қатысында титрлеуге болмайды ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  және т.б.), себебі олар күміспен көптеген түсті тұнбалар береді.

## Фаянс-Фишер-Ходаков әдісі

- **Титрант:**  $\text{AgNO}_3$  – екіншілік стандартты ерітіндісі;
- **Стандарттау:** натрий хлоридінің біріншілік стандартты ерітіндісін пипеттеу әдісімен титрлеу;
- **Орта:** рН~**7-10** хлоридті анықтау үшін және рН~ **2,0-10,3** бромид және йодидті анықтау үшін.
- **Индикаторлы әдіс :**
  - **флуоресцеин** (хлоридті анықтау үшін)
  - **эозин** (бромид және йодидті анықтау үшін)

# Адсорбциялық-индикаторлы әдістің механизмі



# Фаянс-Фишер-Ходаков әдісі

## Индикатор түсі

<i>Индикатор</i>	<i>Ерітінді</i>	<i>Тұнба беті</i>
<b>Флуоресцеин</b>	<b>жасыл-сары</b>	<b>ҚЫЗҒЫЛТ</b>
<b>Эозин</b>	<b>сары-қызыл</b>	<b>ҚЫЗЫЛ-КҮЛГІН</b>

*pH~7 күміс хлориді тұнбасының бетіне аниондардың адсорбициалану қабілеттілігі:*

$I^- > CN^- > SCN^- > Br^- > \text{эозин} > Cl^- > \text{флуоресцеин} > NO_3^- > ClO_4^-$



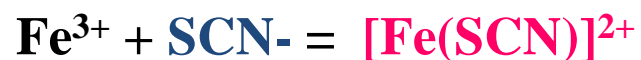
## Фольгард әдісі

- **Титранттар және стандартты ерітінділер:**  $\text{AgNO}_3$ , аммоний не калий тиоцианатының  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  - екіншілік стандартты ерітінділері.
- **$\text{AgNO}_3$  стандарттау** -  $\text{NaCl}$  біріншілік стандартты ерітіндісімен,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  -ты  $\text{AgNO}_3$  стандартты ерітіндісімен:  
$$\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} = \text{AgSCN}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$$
- **Стандарттаудағы индикатор** аммоний немесе калий тиоцианаты – темір(III) тұзы ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  азот қышқылы қатысында) **әлсіз ҚЫЗҒЫЛТ** түс пайда болғанша :  
$$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$$
- **Орта:** қышқылдық (азот қышқылды)
- **Индикаторлы әдіс:** темір(III) тұздары  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  азот қышқылы қатысында;
- **Анықталатын заттар:** галогенидтер, цианидтер, тиоцианаттер, сульфидтер, карбонаттар, хроматтар, оксалаттар, арсенаттар және т.б.

**Эквивалентті нүктеге дейін:**

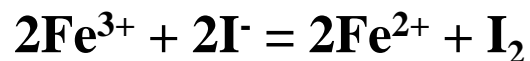


**Эквивалентті нүктеден кейін:**



(ҚЫЗҒЫЛТ-ҚЫЗЫЛ)

**!!!** Йодидті анықтаған кезде индикаторды титрлеу соңында қосады, паралелді реакция жүрмеуі үшін

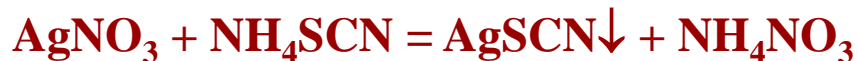


*Фольгард әдісінің артықшылықтары*

- жоғары қышқылды ортада титрлеу мүмкіндігі:
- аниондарды Мор әдісінде кедергі келтіретін көптеген катиондар қатысында анықтау мүмкіндігі.

# Тиоцианатометрлеу

- **Титрант:** аммоний не калий тиоцианаты  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  - екіншілік стандартты ерітінділері.
- **Стандарттау:**  $\text{AgNO}_3$ -тың стандартталған ерітіндісімен:



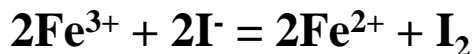
- **Стандарттаудағы индикаторлар** – темір(III) тұздары:



- **Орта:** қышқылдық (азот қышқылды);
- **Әдіс индикаторлары:** темір(III) тұздары ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  азот қышқылы қатысында)

**Анықталатын заттар:** **дәрілік заттар**, **күміс** бар дәрілер (протаргол, колларгол, күміс нитраты).

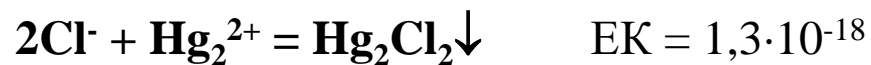
**!!! !!!** Йодидті анықтаған кезде индикаторды титрлеу соңында қосады, паралелді реакция жүрмеуі үшін:



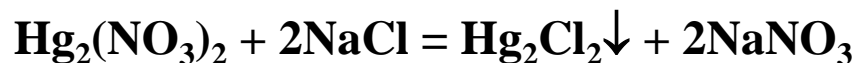
## *Тиоцианатометрлеудің артықшылықтары*

- Жоғары қышқылды ортада титрлеу мүмкіндігі;
- Мор әдісінде кедергі келтіретін көптеген катиондар қатысында анықтау мүмкіндігінің болуы.

## Меркурометрлеу

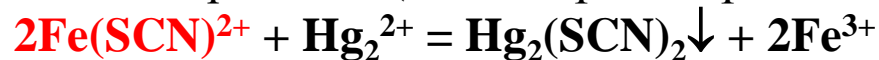


- **Титрант:**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  -ның екіншілік стандартты ерітіндісі;
- **Стандарттау:**  $\text{NaCl}$ -дың стандартты ерітіндісімен:



- **Индикаторлар:**

1) темір (III) тиоцианаты ерітіндісі (қызыл түстен түссізденгенше)



2) 1-2 % дифенилкарбазонның спирттік ерітіндісі (көк түс пайда болғанша)

!!! Индикатор титрлеудің соңының алдында қосылады

- **Анықталатын заттар:** хлорид және йодид.
- **орта:** өте қышқылды ( $\text{H}^+$  иондарының концентрациясы 5 моль/л).

## Меркурометрлеудің аргентометрлеумен салыстырғандағы артықшылықтары :

- жоғары қышқылды ерітінділерді титрлеу мүмкіндігі
- титрант арзан, қол жетімді;
- сынап(I) тұздарының ерігіштігі төмен, сол үшін әдістің дәлділігі мен сезімталдығы жоғары, титрлеу қисығының секірісі де үлкендеу;
- дифенилкарбазонды индикатормен боялған және лайлы ерітінділерді титрлеу мүмкіндігі;
- сынап (I) тұздарын кері титрлеу мүмкіндігі
- ***Кемшілігі:* сынап (I) тұздары – өте улы.**

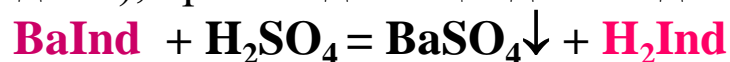
# Сульфатометрлеу

- **Сульфатометрлеу** (кейде **барийметрлеу** деп атайды): әдістің негізі:



анықталатын зат **титрант**

- **Титранттар:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - екіншілік стандартты ерітінді,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ .
- **Стандарттау:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітіндісін  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  немесе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -пен (индикатор: метилді-қызыл-сары);  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  және  $\text{BaCl}_2$  ерітінділерін  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -пен (индикатор: нитрохромазо не ортанилді А).
- **Индикаторлар:** *металлохромды индикаторлар* – нитрохромазо (ортанилды С), ортанилды А қолданылады:



күлгін

ақ т.

қызғылт еріт.

## **Анықталатын заттар:**

- Тура титрлеу:
  - Күкірт қышқылы– барий(II) қатысында
  - барий хлориді не барий нитраты – сульфат-иондары қатысында
- !!! Барий(II) ионының толық тұнуы үшін **50% этанол** қолданылады.
- !!! Кейде, индикатор ретінде натрий родизонаты қолданылады

## Гексацианфератометрлеу

- **Титрант:**  $K_4[Fe(CN)_6]$  екіншілік стандартты ерітінді;
- **Стандарттау:**  $KMnO_4$  –тің қышқылдық ортадағы стандартты ерітіндісімен:  
$$5K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + H_2SO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] + MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$
- **Стандарттау индикаторы** - метилді-күлгін (сары-жасылдан қызыл-қоңырға дейін).
- **Индикаторлар:**
  - **дифениламин** мен калий гексацианофератының(III) аз мөлшерінде анықталатын иондар:  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$
  - **3,3-диметилнафтизин**мен анықталатын иондар:  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  және т.б.
  - **Ализаринді қызыл S** –пен анықталатын иондар :  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Th(IV)$
  - **Дифенилкарбазон**мен анықталатын ион:  $Cd^{2+}$
- **Анықталатын заттар:** металл катиондары, жанама титрлеу тәсілімен фосфат-иондары;