**7-ші зертханалық жұмыс**

**Перманганометриялық титрлеу**

Перманганатометрия әдісі тотықсыздандырғыштарды перманганатпен көбінесе қышқыл ортада тотықтыру реакцияларына негізделген. Қышқылдық ортада:

МnО-4+8Н++5Мn2++4Н2О; fЭКВ=1/5; E0MnO/Mn2+=+1,51В.

Калий перманганатының титрленген ерітіндісін тұздың анық нақты мөлшерін алып дайындауға болмайды, себебі пераманганаттың құрамында тотықсыздану нәтижесінде пайда болған МnО2 бар. Сонымен қатар оның судағы ерітіндісі су мен ауадан кіретін әртүрлі қоспалармен (органикалық заттар, тозаң, аммияк т.б.) тотығу-тотықсыздану реакциясына қатысуы нәтижесінде өзінің концентрациясын өзгертеді. Сондықтан перманга-наттың ерітіндісін 7-10 күнге қараңғы жерге қалдырады. Содан кейін КМnО4 ерітіндісін ептеп МnО2 тұнбасынан бөліп алады. Осылай дайындалған КМnО4 ерітіндісінің концентрациясы ұзақ уақыт тұрақты болады. Перманганат ерітіндісінің титрін натрий оксалатын (Na2С2О4) немесе қымыздық қышқылын (Н2С2О4) пайдаланып анықтайды. Перманганат пен қымыздық қышқылы арасындағы реакция – автокаталитикалық реакция :

2МnО4- + 5Н2С2О4 + 6Н+ → 2Мn2+ + 10СО2 + 8Н2О

С2О42- -2е → 2СО2; fэкв,( Н2С2О4⋅2Н2О) = 1/2.

Бұл реакцияда Мn2+ иондары катализатор ролін атқарады. Перманганаттың алғашқы тамшысының бояуы ыстық ерітіндіде де өте баяу жойылады. Титрлеу барысында Мn2+ иондарының концентрациясы артып, реакцияның жылдамдығы да өседі. Перанганатометориялық титрлеуде титранттың өзі индикатор ролін атқарады. Перманганаттың артық мөлшері құйылғанда ерітінді қызғылт түске боялады. Перманганатометория тәжіри­беде кең қолданылады. Бұл әдіспен тікелей тотықсыздан­дырғыштарды титрлеуге болады(Fe2+, Н2О2, NO2- т.б.).

**Темірді (II) анықтау.** Темір үлгілерін анализге дайын­дағанда ерітіндіде үш зарядталған темірдің иондары жүреді. Сондықтан титрлеу алдында темір (III)-ті темір (II)-ге дейін тотықсыздандыру керек. Ол үшін әртүрлі тотықсыздандыр­ғыштар пайдаланады: күкіртті сутегі, әртүрлі металдар мен амалгамалар, қалайы (II) хлоридінің ерітіндісі т.б. Тек тотықсыздандырғыштың артық мөлшері титрлеу алдында ерітіндіден түгел кетірілуі керек.

Тәжірибеде кең тараған тотықсыздандырғыштың бірі – SnCl2:

SnCl42- + 2FeCl2+ → 2Fe2+ + SnCl62- + 2Cl-

Перманганатпен тотығатын SnCl42--тің артық мөлшерін кетіру үшін қалайы (II)-мен әрекеттесетін сулема HgCl2 ерітіндісі қосылады:

2HgCl2 + SnCl42- → Hg2Cl2 ↓ + SnCl62-

Каломель Hg2Cl2 ақ тұнба түрінде түседі. Тұнбаны сүзбей ақ темір (II)-ні перманганатпен титрлей беруге болады. Бірақ, мына жағдайды еске алу қерек: пайда болған Hg2Cl2 тұнбасы перманганатпен тотығады. Бірақ SnCl42- -дің артық мөлшері аз болса, Hg2Cl2 тұнбасы да аз алынады, сондықтан оның перманганатпен әрекеттесу жылдамдығы болмашы болады. Егер тұнба көп түссе, әсіресе оның әрі қарай тотықсыздануы нәтижесінде металл түрінде сынап пайда болса (тұнба сұрланады):

Hg2Cl2 + SnCl42- → 2Hg↓ + SnCl62-

тұнбаның перманганатпен тотығу жылдамдығы артады да, анықтау нәтижесі дұрыс болмайды. Сондықтан дұрыс нәтиже алу үшін SnCl42-–тің шамалы артық мөлшерін ғана қосу керек. Ол үшін H2SnCl4 ерітіндісін тамшылап темір (III) ерітіндісінің сары түсі жойылғанша қосады, содан кейін тағы 1-2 тамшы құяды.

Тағы бір еске алатын жадай – тұз қышқылды ортада Fe (II)-ні перманганатпен титрлегенде қатарласа хлорид иондарының бос хлорға дейін тотығуы. Бұл қатарласу реакциясын жою үшін анализдейтін ерітіндіге Цимерман-Рейнгардтың «қорғаныш қоспасын» қосады. Цимерман-Рейнгардтың қоспасының құрамы – марганец (II) сульфаты, фосфор және күкірт қышқылдары. Марганец сульфаты хлорид-ионының қатарласып тотығуын болдырмайды; фосфор қышқылы темір (III) иондарымен түссіз комплекс [Fe(PO4)2]3- түзіп, эквивалентті нүктені анық табуға мүмкіндік береді; күкірт қышқылы қажетті қышқылдықты қамтамасыз етеді.

Темір (III)-ді тотықсыздандырудың екінші кең тараған жолы – оны металдармен, не олардың амальгамаларымен тотықсыздандыру. Жиі пайдаланатын металл-мырыш:

Zn0 + 2Fe3+ → 2Fe2+ + Zn2+

Металдың артық мөлшерін сүзіп, оны ерітіндіден жеңіл кетіруге болады. Тотықсызданудың толық жүргендігін аммоний тиоцианатының ерітіндісімен қадағалайды.

Тотықсызданған темір (II) перманганатпен титрленеді. Титрлеу нәтижесінде пайда болған темір (III) сары түсті, бұл түс эквивалентті нүктені анықтауды қиындатады. Эквивлентті нүктені анық табу үшін ерітіндіге темір (III) иондарымен түссіз комплекс беретін фосфор қышқылын қосады.

Тотықтырғыштарды анықтау үшін анализдейтін ерітіндіге концентрациясы белгілі қымыздық қышқылының, не натрий арсенитінің артық мөлшерін қосады. Тотықсыздандыр­ғыштардың артық мөлшерін перманганатпен титрлейді. Мыса­лы, пиролюзитті анализдегенде үлгіні қымыздық қышқылының күкірт қышқылындағы ерітіндісінде ерітеді:

МnО2 + Н2С2О4 + 2Н+ → Мn2+ + 2СО2 + 2Н2О

Қымыздық қышқылының артық мөлшері перманганатпен

Перманганометриялық әдіс тотықсыздандырғыштарды КМnО4 ерітіндісімен көбінесе қышқыл ортада тотықтыру реакцияларына негізделген. Өзінің бояуының жеткіліктігіне орай перманганометриялық әдісте индикатор ретінде титранттың өзі пайдаланады. Эквивалентті нүктеде артық құйылған титранттың бір тамшысынан ерітінді қызғылт түске боялады. Калий перманганатының концентрациясы белгілі ерітіндісін тұздың анық нақты мөлшерін алып дайындауға болмайды, себебі ол күшті тотықтырғыш болғандықтан калий перманганатының құрамында тотықсыздану нәтижесінде пайда болған МnО2 қоспасы жүреді. Сонымен қатар оның судағы ерітіндісі де су мен ауадан кіретін әртүрлі тотықсыздандырғытармен (органикалық заттар, аммиак және т.б.) реакцияласып өзінің концентрациясын өзгертеді.

**КМnО4 ерітіндісінің концентрациясын анықтау**

КМnО4 ерітіндісінің концентрациясын анықтауға көптеген стандартты заттар пайдаланады, мысалы Н2С2О4 ∙ 2Н2О, Na2С2О4, Аl2О3, К4Fe(CN)6∙ 3Н2О, металл түріндегі таза темір т.б. Соның ішінде ең тиімділері химиялық таза және белгілі формулаға құрамдары сәйкес келетін Н2С2О4 ∙ 2Н2О, Na2С2О4.

Алғашқыда

5С2О42- + 2МnО4- + 16Н+ → 2С2О42- + 8МnО4- + 10Н2О

Оксалат С2О42- - ионының тотығу реакциясы былай жүреді:

С2О42- -2е→ 2СО2,

әрі қарай Мэ(Na2С2О4) = 1/2М (Na2С2О4)= 1/2∙134=67

Na2С2О4 –ң 100мл 0,05н ерітіндісін дайындау үшін төмендегі салмақ қажет:

mNa2С2О4 = Nтотық. ∙ V ∙ Mэ /1000 = 0,05∙100∙67,00/1000 = 0,335

Аналитикалық тарызыда стандартты затты (шамамен 0,335) бюкске салып өлшейді. Өлшенген затты таза стаканға салып, бос бюксті тағы өлшейді. Осы мәндерден қымыздық қышқылының дәл массасын анықтайды. Стакандағы қымыздық қышқылын суық судың аз мөлшерінде ерітіп, ерітіндіні ептеп өлшем колбасына ауыстырады. Стаканды бірнеше рет судың аз мөлшерімен шайқап, шайқаған суды да өлшем колбасына құяды. Колбаны белгісіне дейін дистелденген сумен толтырып, дайындалған ерітіндіні колбаның бетін жауып, бірнеше рет аударып араластырады. Дайындалған ерітіндінің нормалдығын өлшенген қымыздық қышқылының массасы арқылы есептеледі.

Титрлейтін колбаға пипеткамен (10-25мл) дайындалған ерітіндінің аликвотты мөлшерін алып, үстіне 15-20 мл 2н Н2 SО4  қосады, қоспаны 70-80оС дейін қыздырғаннан кейін осы ыстық ерітіндіні бюреткаға құйылған перманганаттың ерітіндісімен титрлейді. КМnО4  ерітіндісін тамшылап қосады. КМnО4 –тің әрбір келесі тамшысын ерітіндінің алғашқы тамшыдан пайда болған бояуы жойылған соң қосады. КМnО4 ерітіндісінің алғашқы тамшылары өте бояу түссізденеді. Мn2+ - иондарының алғашқы мөлшері пайда болғаннан кейін ерітіндінің түссізденуі өте жылдам жүреді. Титрлеуді жойылмайтын әлсіз қызғылт түс пайда болғанда аяқтайды.

ТКМnО4 және NКМnО4 есептемелерін төмендегі формулалар бойынша есептейді:

1. натрий оксалаты бойынша нормалдығы:

NКМnО4  = VNa2С2О4∙ N Na2С2О4 /VКМnО4

ТКМnО4= V КМnО4∙ N КМnО4 /1000

2. натрий оксалаты бойынша титрі:

ТКМnО4= ТNa2С2О4∙ VNa2С2О4 ∙ Э КМnО4 / Э Na2С2О4 ∙ VКМnО4

NКМnО4  = ТКМnО4 ∙ 1000 / ЭКМnО4

**Темірді анықтау**

Ерітіндіде темір (II)-мен қатар темір(III) жүрсе, не анықтайтын ерітіндіде тек темір(III) жүрсе, онда үш зарядталған темірді екі зарядталған темірге дейін тотықсыздандырады. Тотықсыздандырғыш ретінде тұз қышқылды ортада хлорлы қалайы ерітіндісі қолданылады:

2FeCl3 + Н2SnCl4 → 2FeCl2+ Н2SnCl6

Өлшем колбасында дайындалған ерітіндінің пипеткамен белгілі аликвотты мөлшерін алып, титрлейтін колбаға құяды, оған 10 мл сұйытылған тұз қышқылын қосады, ерітіндіні қайнай бастағанша қыздырады. Сары түске боялған ыстық ерітіндіге тамшылап, ұдайы араластырып отырып SnCl2 ерітіндісін түссізденгенше қосады. Темір (III) толық тотықсыздануын қамтамасыз ету үшін SnCl2 1-2 тамшысын қосады. Ерітіндіні суытып және оны 100мл суық сумен сұйылтып, үстіне 5мл HgCl2 ерітіндісін қосып, жақсы араластырып 2 минутқа қалдырады. Нәтижесінде ерітіндіде ақ жібекке ұқсас Hg2Cl2 лайы пайда болады. Егер тұнба көп мөлшерде, әсіресе сұр болып түссе, не тұнба пайда болмаса тотықсыздандыруды қайтадан қайталайды. Тотықсызданған ерітіндіні суық 100мл сумен сұйылтып 25-30мл Рейнгардта-Циммерман қоспасын қосады. Содан кейін ерітіндіні ұдай араластыра отырып, бюреткаға құйылған перманганатпен тамшылап 30 сек аралығында тұрақты қызғылт бояу алғанша титрлейді.

Есептеу:

mFe= N КМnО4  ∙ VКМnО4 ∙ ЭFe ∙ Vө.к. /1000∙ Vаl