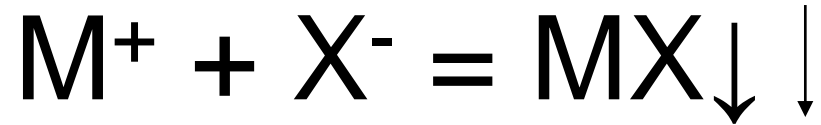


Лекция 13

Тұндырып титрлеу әдісі



- Бұл әдісте анықтылатын компонент титрантпен суда нашар еритін қосылыс түзеді.

Жүретін реакцияларға қойылатын талаптар:

1. Реакция жоғары жылдамдықпен жүру керек;
2. Реакция қайтымсыз болу керек;
3. Индикаторды дұрыс таңдау керек;
4. Реакция стехиометриялы болу керек;
5. Суда нашар еритін қосылыстың ерігіштігі төмен болу керек $S < 10^{-5}$ моль/л және анықтылатын зат сандық жағынан толық тұнбаға түсу қажет;
6. Титрлеу нәтижесінде адсорбция т.б. Тұнбаны ластайтын құбылыстар әсер етпеуі қажет.

Тұндыру әдістерінің арасында ең жиі қолданылатын әдістер:

- 1. Аргентометрлік анализ.** Бұл әдісте титрант ретінде AgNO_3 қолданылады. Бұл әдісті қолданып Cl^- , Br^- , CNS^- , I^- , CN^- иондарын анықтауға болады.
$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$$
- 2. Меркурометрлік анализ.** Титрант ретінде $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ қолданылады. Бұл әдіспен Cl^- , Br^- , I^- иондарын анықтауға болады.
$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$$
- 3. Роданометрлік анализ.** Титрант ретінде KCNS және NH_4CNS қолданылады. Бұл әдіспен Ag^+ анықтауға болады (Br^- , I^- , AsO_4^{3-}).
$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$$
$$\text{Ag}^+ + \text{CNS}^- = \text{AgCNS}$$
$$\text{Fe}^{2+} + \text{CNS}^- = [\text{FeCNS}]^{2+}$$
- 4. Гексацианометрлік анализ.** Титрант ретінде $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қолданылады. Zn^{2+} анықтауға болады.
$$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$$

Титрлеу қисықтары

Тұндырып титрлеу әдісінің титрлеу қисығын алу үшін мысал ретінде 100,0 мл 0,10М NaCl ерітіндісін 0,10М AgNO₃ ерітіндісімен титрлеу үрдісін қарастырамыз.

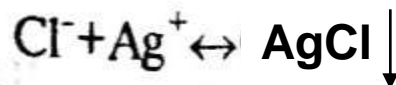
Титрлеудің алдында ерітіндіде тек 0,10М NaCl бар, ол күшті электролит, сондықтан иондарға толық диссоциацияланады және бұл ерітіндіде:

$$[Cl^-] = C(NaCl)$$

$$pCl = -\lg C(NaCl) = -\lg 0,1 = 1$$

$$pAg = 0$$

Титрлеу барысында зерттелетін ерітіндіге 50,0; 90,0; 99; 99,9 мл 0,10М AgNO₃ қосылады, себебі титрлеу қисығын алып талдау үшін 50%; 90%; 99%; 99,9%; 100%; 100,1%; 101% титрленген жағдайды қарастыру қажет. Титрлеу барысында жүйеде төмендегі реакция жүреді:



Осы реакция нәтижесінде жүйеде Cl⁻-иондарының концентрациясы кемиді, ал pCl мәні артады.

Титрлеудің әр нүктесінде жүйеде қалған хлорид-иондарының концентрациясы келесі теңдікпен анықталады:

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{V(\text{NaCl}) \cdot C(\text{NaCl}) - V(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl}) + V(\text{AgNO}_3)}$$

1. Титрленетін ерітіндіге 50,0мл 0,10М AgNO_3 ерітіндісі қосылғанда, 50,0% NaCl ерітіндісі титрленеді, ал қалған $C(\text{Cl}^-)$:

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{100,0 \cdot 0,10 - 50,0 \cdot 0,10}{100 + 50} = 0,033 \text{ моль/л}$$

тең болады.

Жүйедегі $[\text{Cl}^-]$ -концентрациясы титрленбей қалған хлорид-иондарының концентрациясы мен AgCl -дың еру нәтижесінде пайда болатын $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$ моль/л қосындысымен анықталады, яғни

$$[\text{Cl}^-] = 0,033 + [\text{Cl}^-] = 0,033 + S$$

Бірақ $[\text{Ag}^+] \ll 3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л болғандықтан, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$ шамасын ескермеуге болады. Сонда:

$$p\text{Cl} = -\lg 0,033 = 1,48$$

$$p\text{Ag} = 8,27$$

2. Ерітіндіге 90,0 мл 0,10М AgNO₃ ерітіндісі қосылғанда, 90,0% NaCl титрленеді, титрленбей қалған C(Cl⁻):

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{100,0 \cdot 0,10 - 90,0 \cdot 0,10}{100 + 90} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Сонда:

$$\begin{aligned} p\text{Cl} &= -\lg 5,3 \cdot 10^{-3} = 2,28 \\ p\text{Ag} &= 7,47 \end{aligned}$$

3. Жүйеге 99,0 мл 0,10М AgNO₃ қосылғанда, 99% NaCl титрленеді, қалған хлорид-иондарының концентрациясы:

$$\begin{aligned} C(\text{Cl}^-) &= \frac{100,0 \cdot 0,10 - 99,0 \cdot 0,10}{199} = 0,0005 \text{ моль/л} \\ p\text{Cl} &= -\lg 5 \cdot 10^{-4} = 3,3 \\ p\text{Ag} &= 6,45 \end{aligned}$$

4. Ерітінді 99,9мл 0,10М AgNO₃ ерітіндісімен титрленгенде (99,9%-титрленеді):

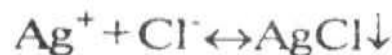
$$C(\text{Cl}^-) = \frac{100,0 \cdot 0,10 - 99,9 \cdot 0,10}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$p\text{Cl} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3$$

$$p\text{Ag} = 5,45$$

5. Эквивалентті нүктеде (100%-титрленеді) хлорид-иондарының концентрациясы түзілетін тұнбаның ерігіштік константасымен есептеледі.

Жүйеде:



$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_S^0$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_S^0} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$p\text{Cl} = -\lg 1,33 \cdot 10^{-5} = 4,88$$

$$p\text{Ag} = 4,87$$

6. Эквивалентті нүктеден кейін жүйеде күміс-иондары артық мөлшерде болады.

Титрленетін ерітіндіге AgNO_3 ерітіндісі артық мөлшерде қосылғанда жүйеде күміс-иондарының тепе-теңдік концентрациясы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$[\text{Ag}^+] = C(\text{AgNO}_3) + [\text{Cl}^-]$$

$[\text{Cl}^-]$ – AgCl тұнбасының ерігіштігімен анықталады. Бірақ $[\text{Cl}^-] \ll C(\text{AgNO}_3)$ әлде қайда төмен болғандықтан $[\text{Cl}^-]$ концентрациясын ескермеуге болады.

Сондықтан, $[\text{Ag}^+] \cong C(\text{AgNO}_3)$.

Жүйеге 100,1 мл 0,10 М AgNO_3 ерітіндісі қосылғанда (100,1% титрленеді). Бұл жағдайда алдымен күміс-иондарының концентрациясы анықталады:

$$[\text{Ag}^+] \cong C(\text{Ag}^+) = \frac{100,1 \cdot 0,10 - 100,0 \cdot 0,10}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$p\text{Ag} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3$$

Содан кейін ерігіштік константаның теңдігінен хлорид-иондарының концентрациясы есептеледі:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_S^0}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 3,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pCl} = -\lg 3,6 \cdot 10^{-6} = 5,44$$

$$\text{p}K_S^0 = -\lg K_S^0 = 9,75$$

$$\text{pCl} + \text{pAg} = 9,75 \text{ немесе } \text{pCl} = 9,75 - 4,3 = 5,45$$

7. Жүйеге 0,10M AgNO₃ ерітіндісінің 101,0мл қосылғанда, ерітінді 1% артық титрленеді, бұл жағдайда:

$$[Ag^+] = C(Ag^+) = \frac{101,0 \cdot 0,10 - 100,0 \cdot 0,10}{201,0} = \frac{1 \cdot 0,10}{201,0} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pAg = 3,3$$

$$pCl = 9,75 - 3,3 = 6,45 \text{ немесе}$$

$$[Cl^-] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-4}} = 3,6 \cdot 10^{-7}$$

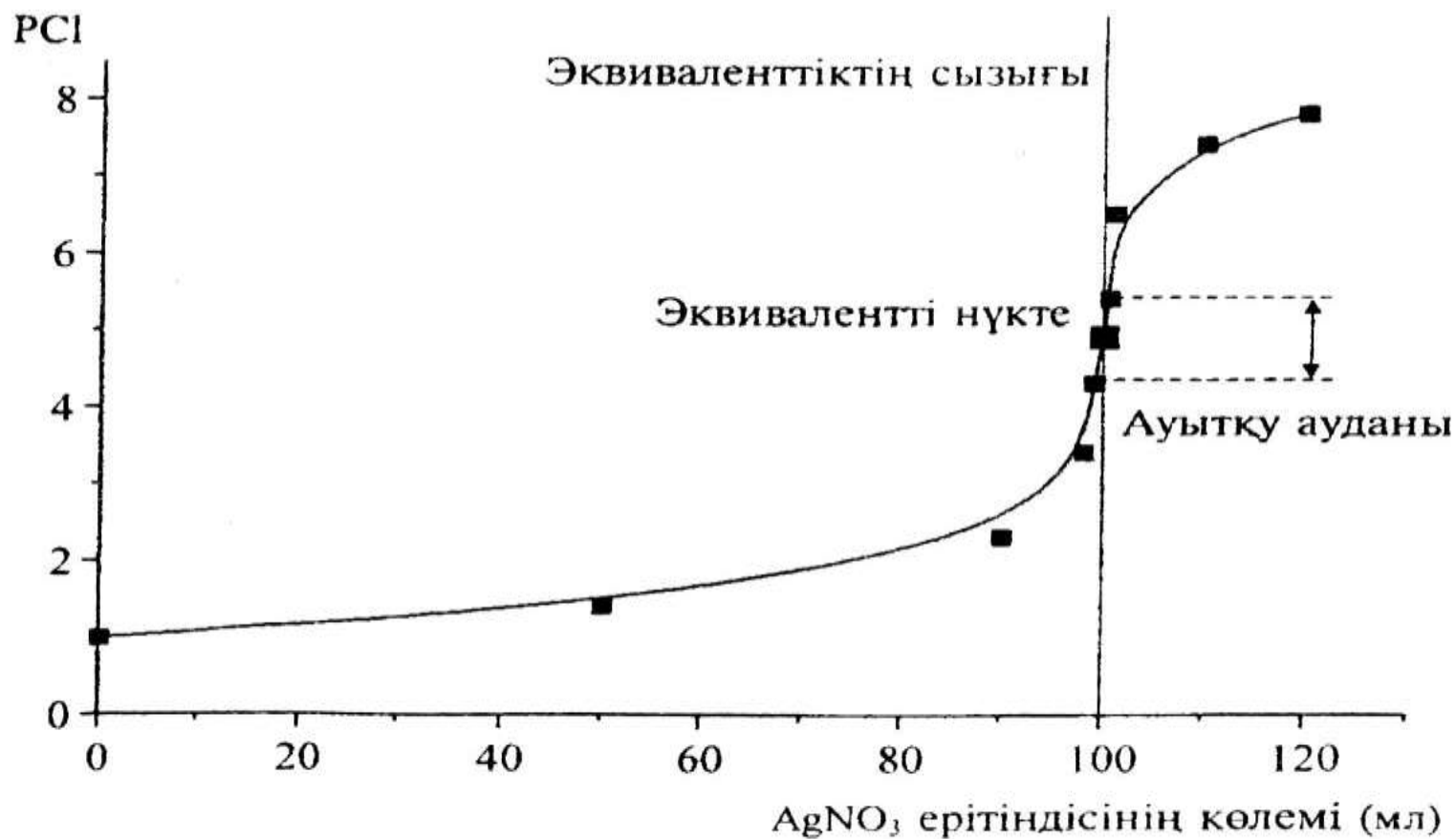
8. Титрленетін ерітіндіге 0,10M AgNO₃ ерітіндісінің 110,0мл қосылғанда, ерітінді 10% артық титрленеді, яғни:

$$[Ag^+] \cong C(Ag^+) = \frac{10 \cdot 0,10}{210} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pAg = 2,32$$

$$pCl = 7,43$$

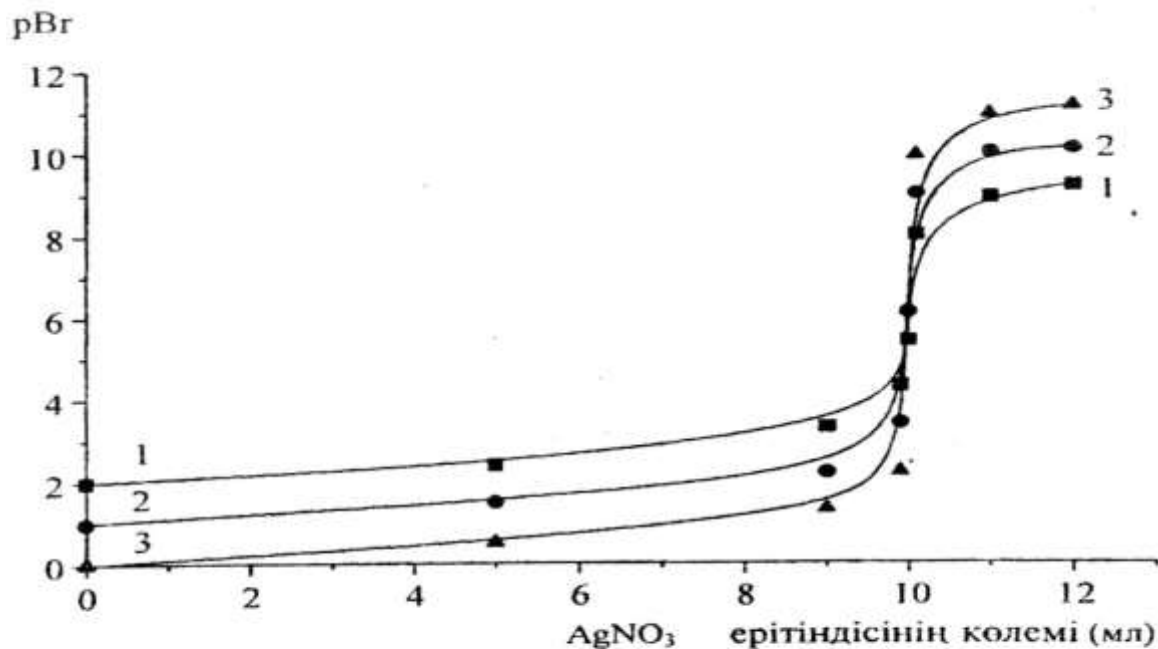
$$[Cl^-] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{4,8 \cdot 10^{-3}} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$



1- сурет. 0,10 М NaCl ерітіндісін 0,10 М AgNO₃ ерітіндісімен титрлеу қисығы

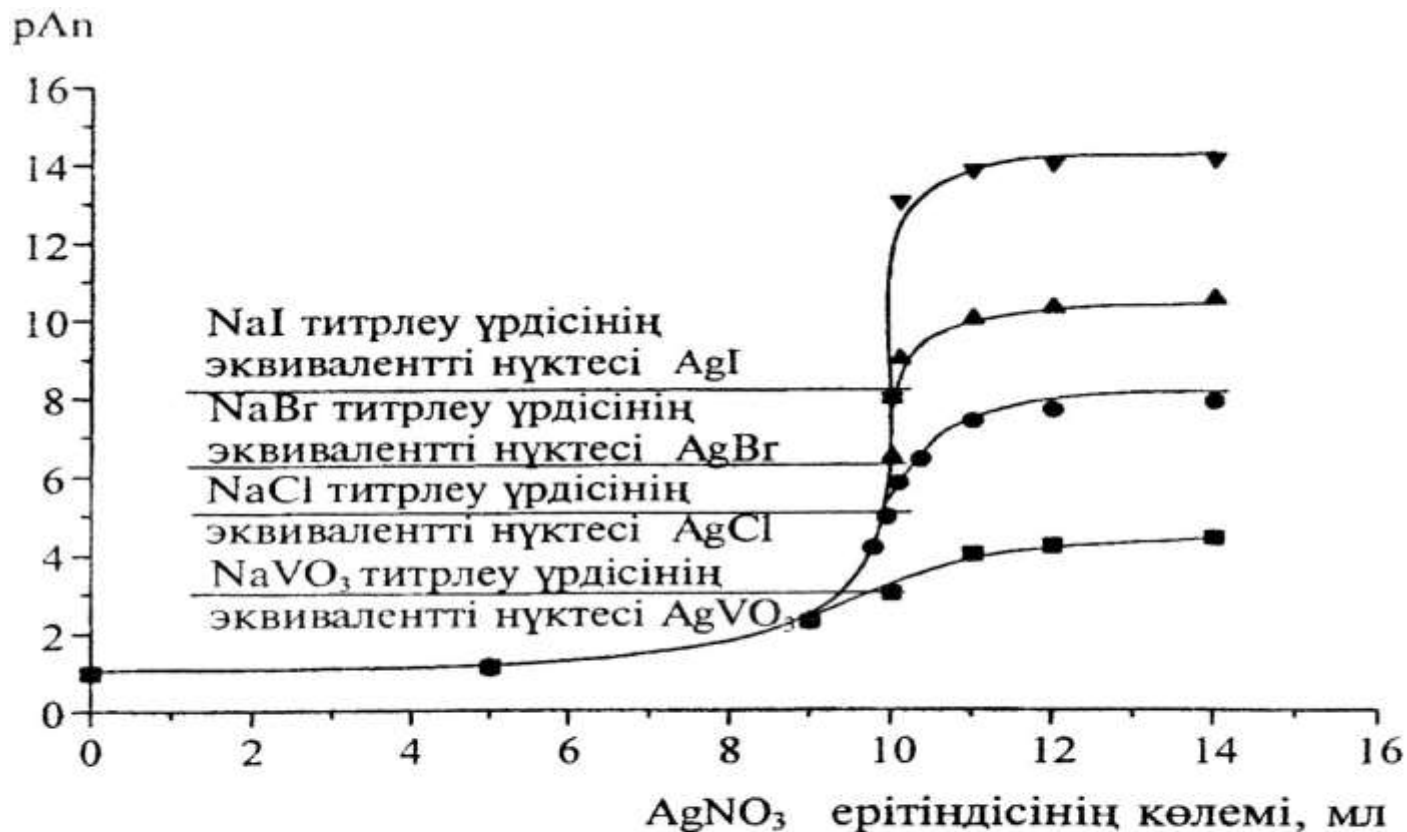
Титрлеу қисығынан қорытынды жасау

1. Неғұрлым титрленетін ерітінді мен титранттың концентрациясы жоғары болса, титрлеу қисығында титрлеудің ауытқу ауданы соғұрлым биік болады.



- 2- сурет. Титрлеу үрдісіне титранттың концентрациясының әсері
C (AgNO₃), моль/л: 1-0,01; 2-0,10; 3-1,0

2. Неғұрлым титрлеу үрдісінде түзілетін қосылыстың ерігіштігі төмен болса, титрлеу қисығында ауытқу ауданының биіктігі соғұрлым жоғары болады.



3- сурет. Ерітіндісінің титрлеу қисығына әсері:
 1- AgVO_3 $K_s^0=5 \cdot 10^{-7}$ 2- AgCl $K_s^0=1,78 \cdot 10^{-10}$ 3- AgBr $K_s^0=5,3 \cdot 10^{-13}$
 4- AgI $K_s^0=8 \cdot 10^{-17}$

3. Неғұрлым температура жоғары болса, соғұрлым титрлеу қисығының биіктігі төмен болады, себебі температура жоғарылағанда тұздың ерігіштігі жоғарылайды. Сондықтан титрлеуді 20 – 25 °C орындайды.
4. Cl^- , I^- иондарды бірге анықтауға болады, ал Cl^- , Br^- иондарды бірге анықтауға болмайды, себебі $K_s^0(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ мен $K_s^0(\text{AgBr}) = 10^{-13}$ айырымы 10^{-3} тең. Сондықтан егер K_s^0 -ң айырмашылығы $K_s^0 < 10^{-5}$ төмен болғанда бұл иондарды бірге анықтауға болмайды.

Қандай шамаға дейін екі ион да қосарлана тұнатындығын анықтау үшін төмендегі есептеулерді орындау қажет.

$$[Ag^+] = \frac{K_S^0(AgI)}{[I^-]} \quad [Ag^+] = \frac{K_S^0(AgBr)}{[Br^-]}$$

$$\frac{K_S^0(AgI)}{[I^-]} = \frac{K_S^0(AgBr)}{[Br^-]}$$

$$\frac{[I^-]}{[Br^-]} = \frac{K_S^0(AgI)}{K_S^0(AgBr)} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,3 \cdot 10^{-13}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$[I^-] = 1,6 \cdot 10^{-4} [Br^-] \text{ моль/л}$$

яғни иодид-иондарының концентрациясы бромид-иондарының концентрациясынан 6000 есе төмен болғанда бромид-иондары тұна бастайды.

Хлорид- және иодид-иондарының қоспасын титрлеуін салыстырса, онда:

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_s^0(AgI)}{K_s^0(AgCl)} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,78 \cdot 10^{-10}} = 4,6 \cdot 10^{-7}$$

$$[I^-] = 4,6 \cdot 10^{-7} [Cl^-] \text{ моль/л}$$

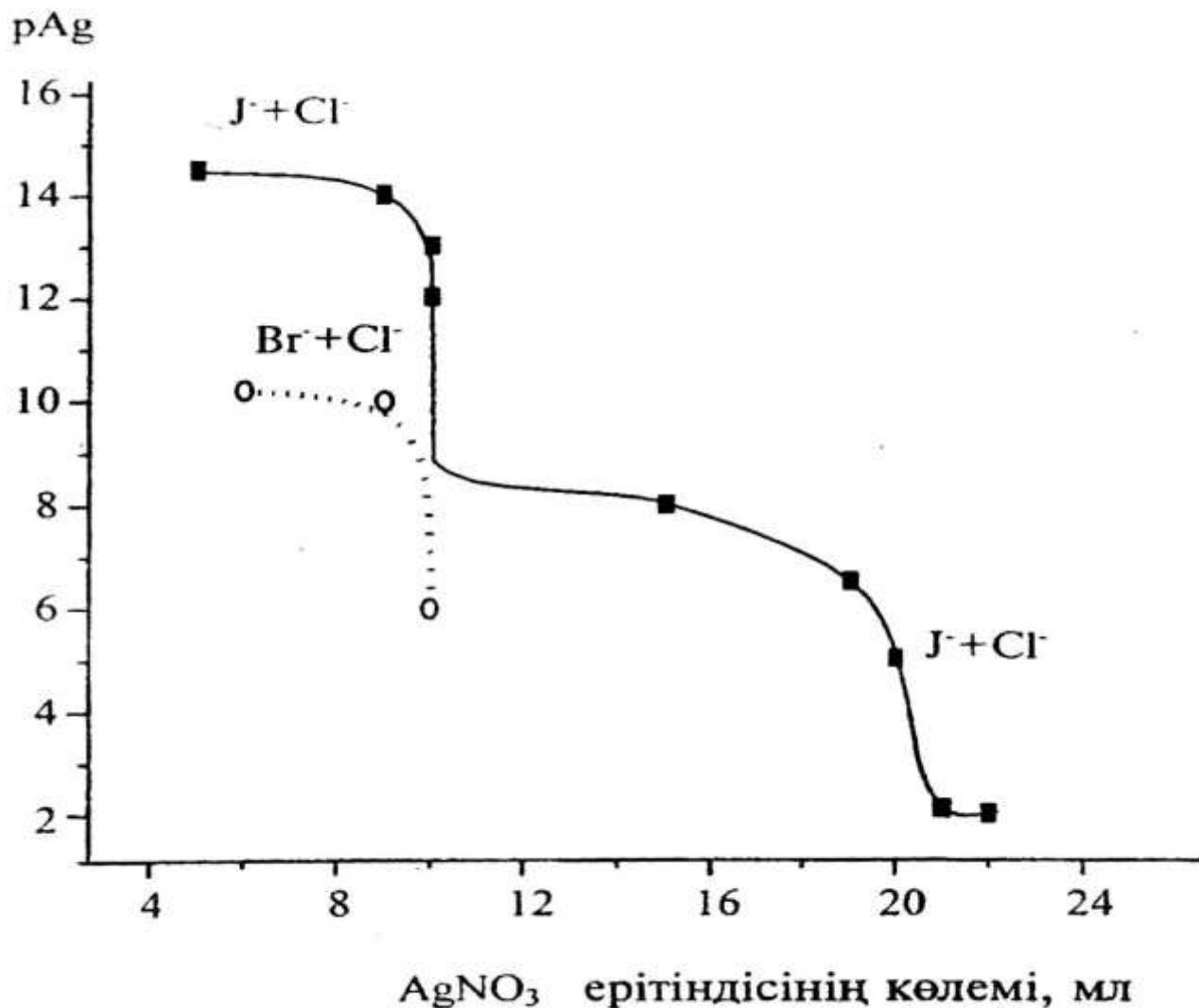
Бұл жағдайда иодид-иондары толық тұнбаға түскеннен кейін жүйеде $AgCl$ тұна бастайды, яғни Cl^- және I^- иондарын бір ерітіндіден $AgNO_3$ ерітіндімен титрлеуге болатындығын көрсетеді.

Хлорид және бромид-иондарының қоспасының титрленуі қарастырылса, онда:

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_s^0(AgBr)}{K_s^0(AgCl)} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,78 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^{-3}$$

$$[Br^-] = 3 \cdot 10^{-3} [Cl^-] \text{ моль/л}$$

Бұл есептеулерден Cl^- және Br^- иондарын қоспада бір ерітіндіден $AgNO_3$ ерітіндісімен титрлеу арқылы анықтауға болмайтындығын көруге болады.

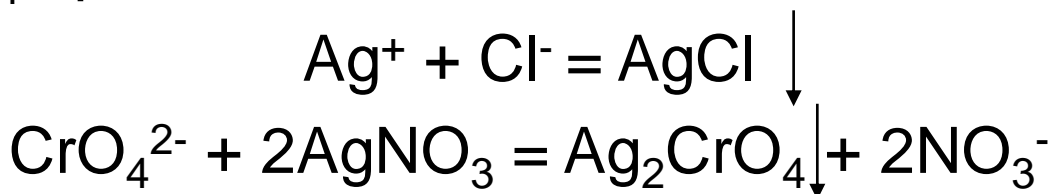


4 -сурет. Қоспаларды титрлеу қисықтары

Титрлеудің соңғы нүктелерін анықтау әдістері

- Аргентометрлік титрлеу әдісін алғанда титрлеудің соңғы нүктесін анықтау үшін

1. **Мор әдісі (тура титрлеу)**. Бұл әдіс Cl^- , Br^- иондарын анықтаудың негізгі индикаторы ретінде K_2CrO_4 ерітіндісі қолданылады.



Кемшілігі: оны тек қана бейтарап ортада анықтауға болады. Жүйе $\text{pH} = 6,8 - 10$; $6,5 < \text{pH} < 10$

Қышқылдық ортада: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Сілітілі ортада: $2\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

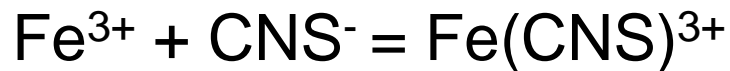
2. **Фольгард әдісі (кері титрлеу)**. Титрант ретінде 0,1 н KCNS (NH_4CNS), индикатор ретінде Fe^{3+} тұздары қолданылады. Титрлеуді қышқылдық ортада орындау қажет, себебі сілтілік ортада $\text{Fe}(\text{OH})_3$ түзіледі.

Мысал AgNO_3 артық мөлшері KCNS ер-мен титрленеді



$\text{Ag}^+ + \text{CNS}^-_{\text{артық}} = \text{AgCNS}_{\text{қатты}}$ кері титрлеу реакциясы

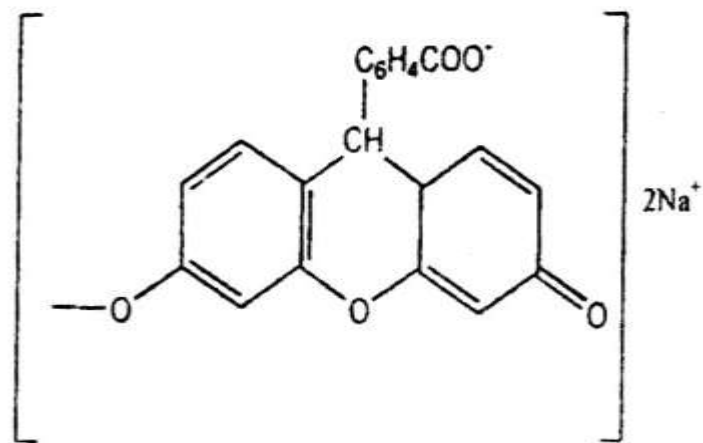
Экв нүктеде $[\text{Ag}^+] = [\text{CNS}^-] = (\text{K}_s^0(\text{AgCNS}))^{1/2} = (1,1 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Бұл концентрацияда ер-нің түсі өзгермейді, бірақ 1 артық тамшы KCNS ер-нің түсін өзгертеді (қанық қызғылт түс)



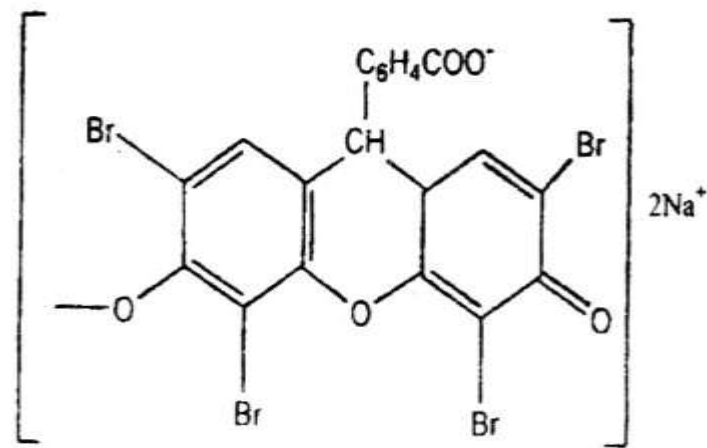
ҚЫЗҒЫЛТ

Әдістің артықшылығы галогенидтерді қышқылдық ортада анықтауға болады. Анықтаған жағдайда Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} анықтауға кедергі жасамайды.

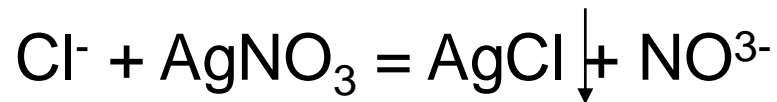
3. Фаянс әдісі (тура титрлеу). Cl^- , Br^- иондарын анықтауға болады. Титрлеудің соңғы нүктесін анықтауда адсорбциялық индикаторлар қолданылады – эозин (Cl^- , Br^-), флуоресцин (Br^-) (H_2Ind) – екі негіздік жоғары адсорбциялық қасиеті бар қышқылдар. Титрант - AgNO_3 .



флуоресцеин
қызыл-сары түсті



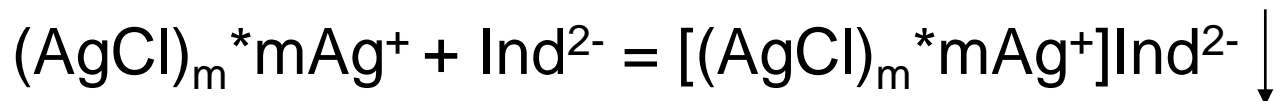
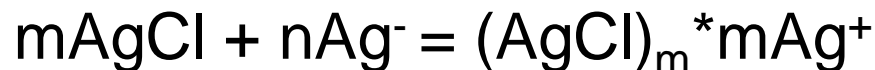
эозин
қызыл түсті



Эквивалентті нүктеге дейін Cl^- артық мөлшерде



Эквивалентті нүктеден кейін Ag^+ артық мөлшерде



ақ тұнба

көк түсті

Бұл әдісті қышқылдық ортада қолдануға болмайды
себебі $\text{H}_2\text{Ind} = 2\text{H}^+ + \text{Ind}^{2-}$ тепе-теңдік солға
ығысады.

pH=7-10 арасында орындалады.

Көңіл бөлгендеріңізге рахмет!