

Аналитикалық химия. 2 б.

Сандық талдау әдістері.

Дәрістер №8-9.

1. Тотығу-тотықсыздану титрлеуі (Редокс-титрлеу).
Әдістің жіктелуі, реакцияларға қойылатын талаптар.
2. Титрлеу қисықтары, олардың пішініне әр түрлі факторлардың әсері.
3. Әдістің индикаторлары, олардың сипаттамасы. Редокс-индикаторлар.
4. Әдістің практикалық қолданылуы. Перманганометрлеу. Бихроматометрлеу. Иодометрлеу және иодиметрлеу.

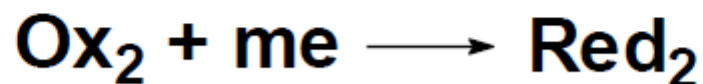


Біріншілік және екіншілік стандартты ерітінділер – тотықтырғыштар және тотықсыздандырғыштар

Аналитикалық сигнал – $E_{\text{Ox/Red}}$

Титрлеу қисықтары $(E - V)$ не $(E - f)$

Титрлеудің кез келген уақытында



$$E_1 = E_1^0 + 0,059/n \lg [\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,059/m \lg [\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]$$

$$E_{\text{жүйе}} = E_1 = E_2$$

Red_1 – титрленетін зат, Ox_2 – титрант

$n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 \rightleftharpoons n_1\text{Ox}_2 + n_2\text{Red}_1$ реакциясы титрлеу қисығын қорыту

- Титрлеу қисығы координаты: $(E_{\text{жүйе}} - V_{\text{титрант}})$
- Экв.нүктедегі жүйе потенциалын ($E_{\text{экв.нүкте}}$) есептеу:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}},$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

$$E_{\text{э.н.}} = E_{\text{Ox}(1)/\text{Red}(1)} + E_{\text{Ox}(2)/\text{Red}(2)} ;$$

$$(n_1 + n_2)E_{\text{э.н.}} = n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'} + \frac{0,059 n_1 n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1 \text{Red}_2]}$$

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_2]} = \frac{n_2}{n_1}, \quad \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{n_1}{n_2}, \quad \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}, \quad (n_1 + n_2)E_{\text{э.н.}} = n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}$$

$$E_{\text{э.н.}} = \frac{n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}}{n_1 + n_2} \quad n_1 = n_2 \quad E_{\text{э.н.}} = (E_1^{0'} + E_2^{0'})/2.$$

Экв.нүктеге дейін.

$$E_1 = E_1^0 + 0,059/n \lg f/1-f$$

Экв.нүктеден кейін.

$$E_2 = E_2^0 + 0,059/m \lg(f-1)$$

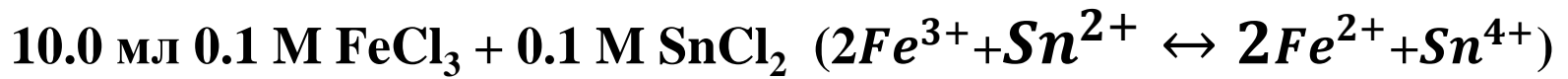
Экв.нүктеде.

$$nE_T = nE_1^0 + 0,059 \lg [Ox_1]/[Red_1]$$

$$mE_T = mE_2^0 + 0,059 \lg [Ox_2]/[Red_2]$$

$$(n+m) E_T = nE_1^0 + mE_2^0$$

$$E_T = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m}$$



Титрлеу нүктелері	Жүйе құрамы	$E_{жүйе}, В$
Титрлегенге дейін	0.1 М FeCl ₃	-
Экв. нүктеге дейін	Fe^{3+}/Fe^{2+} ,	$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$; $[Fe^{2+}] = \frac{C_{Sn} \cdot V_{Sn}}{(V_{Fe}^0 + V_{Sn})}$; $[Fe^{3+}]^* = (C_{Fe} \cdot V_{Fe}^0 - C_{Sn} \cdot V_{Sn}) / (V_{Fe}^0 + V_{Sn})$.
Экв. нүкте	Fe^{3+}/Fe^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+}	$2 [Sn^{2+}] = [Fe^{3+}]$; $2 [Sn^{4+}] = [Fe^{2+}]$ $E_{Fe} = E_{Sn}$; $E_{э.н.} = \frac{(E_{Fe}^0 + 2E_{Sn}^0)}{(n_{Fe} + n_{Sn})} = \frac{(0.77 + 2 \cdot 0.15)}{(1+2)} = 0.36 В.$
Экв. нүктеден кейін	Sn^{4+}/Sn^{2+}	$E_{Sn} = E_{Sn}^0 + 0,059 \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$; $[Sn^{4+}] = \frac{C_{Fe} \cdot V_{Fe}}{(V_{Fe}^0 + V_{Sn})}$; $[Sn^{2+}]^* = (C_{Sn} \cdot V_{Sn} - C_{Fe} \cdot V_{Fe}) / (V_{Fe}^0 + V_{Sn})$.

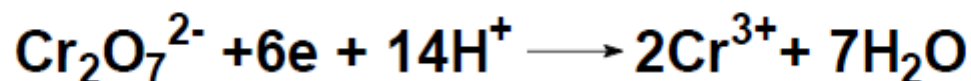
$V_{SnCl_2}, \text{мл}$	0.00	5.00	9.00	9.90	10.00	10.10	11.00
$E_{жүйе}, В$	-	0.77	0.71	0.65	0.36	0.21	0.18

Титрлеу қисығын талдау: $E_{э.н.} = (0.21 \div 0.65) В$; $E_{э.н.} = + 0.36 В.$

Индикатор: Индиготетрасульффон қышқылы ($E_T^0 = +0.36 В.$)

Титрлеу қисығының секірісі шамасына әсер ететін факторлар

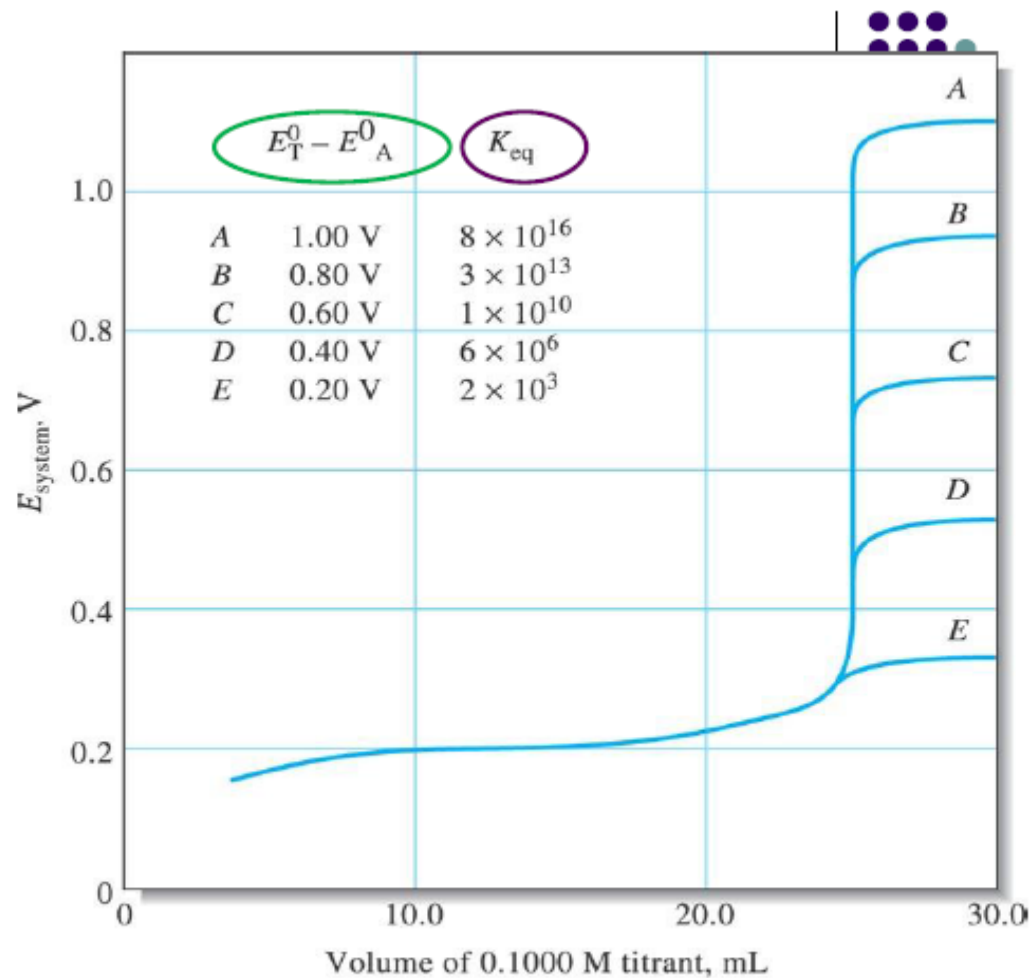
- ❖ *Температура және иондық күш*
- ❖ *Әрекеттесетін заттардың
концентрациясы*



$$E = E^0 + 0,059/6 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_T = (E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 6E^0_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}}) / 7 + 0,059/7 \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]}$$

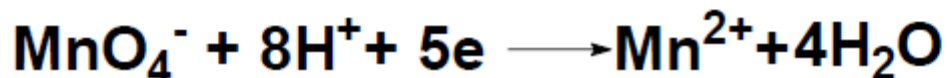
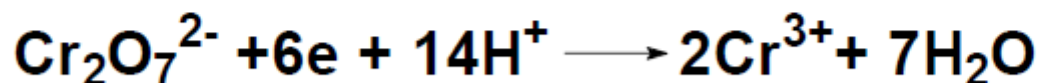
Тотығу-тотықсыздану
жұптарының
потенциалдары



❖ Реальды потенциалдар мәндері

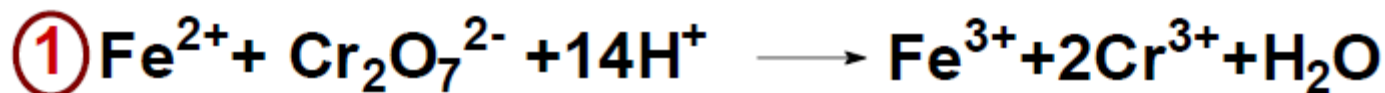
➤ *Орта қышқылдығы*

Fe²⁺ титрлеу

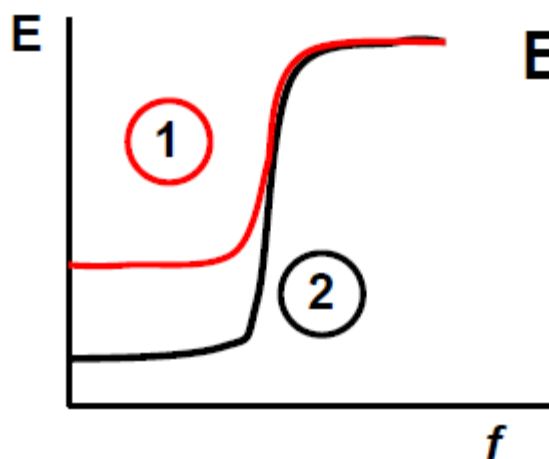
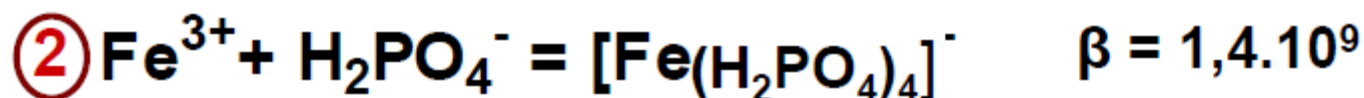


Ерітінді қышқылдығы, М	ΔE, В (секіріс аймағы)	
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	MnO ₄ ⁻
0,1	0,19	0,42
1,0	0,33	0,53
10,0	0,47	0,62

➤ *Бәсекелес комплекстүзілу реакцияларының жүруі*

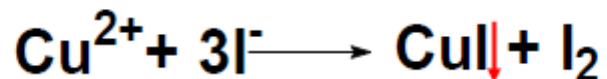
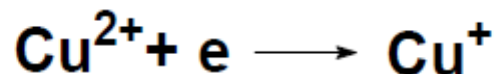


$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77\text{В}$ $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33\text{В}$



$E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4]^- / [\text{Fe(II)}]} < E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$
 $\Delta E_1 < \Delta E_2$

❖ *Бәсекелес аз еритін қосылыстар түзілу реакцияларының жүруі*



$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54\text{В}$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = \underline{0,16\text{В}}$$

$$E^{0'}_{\text{Cu}^{2+},\text{I}^-/\text{CuI}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg 1/K^{\text{S}}_{\text{CuI}} + 0,059 \lg [\text{I}^-]$$

$$\text{При } [\text{I}^-] = 0,1\text{М} \quad E^{0'}_{\text{Cu}^{2+},\text{I}^-/\text{CuI}} = 0,81\text{В}$$

Титрлеудің эквивалентті нүктесін тіркеу тәсілдері (көзбен байқау)

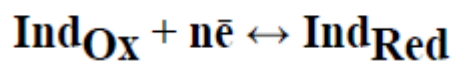
- Индикаторсыз (KMnO_4)
- Спецификалық (арнайы) индикаторлар
- Тотығу-тотықсыздану (редокс) индикаторлары

Төлсипатты (спецификалық) индикаторлар: мысалы, иодомерлеу, иодиметрлеу ($\text{крахмал} + \text{I}_3^-$); титанметрлеу KCNS ($\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$).

Тотығу-тотықсыздану индикаторлары (редокс-индикаторлар) – қосарланған редокс-жүп ($\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}$): **қайтымды** (дифениламин (ДФА), ферроин, фенилантронил қышқылы (ФАҚ) т.б.) және **қайтымсыз** (бейтарап қызыл, метильді қызғылт сары).

Мысалы, $\text{ДФА}_{\text{Ox}} + 2e \leftrightarrow \text{ДФА}_{\text{Red}}$, $E^0(\text{ДФА}) = E_T^0 = +0.76 \text{ В}$, $\Delta E_{\text{ДФА}} = 0.76 \pm \frac{0.059}{2}$; $\Delta E_{\text{ДФА}} = (0.73 \div 0.79 \text{ В})$.

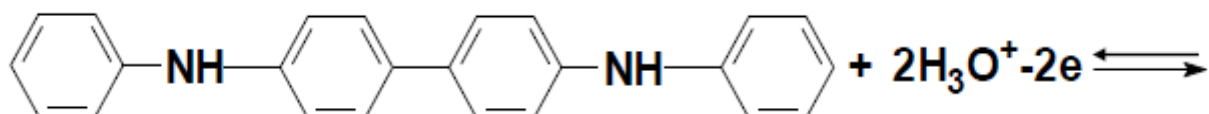
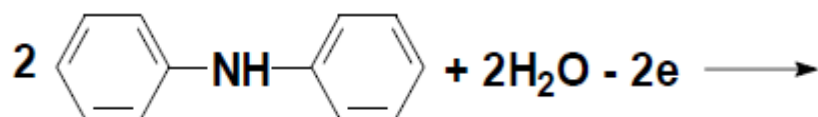
Индикаторлардың сандық параметрлері



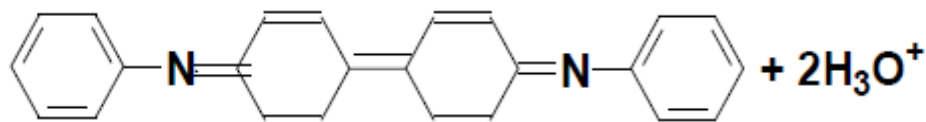
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ind}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Ind}_{\text{Red}}}}$$

$$E = E^0_{\text{Ind}} \pm 0,059/n ; E^0_{\text{T}} = E^0_{\text{инд.}}$$

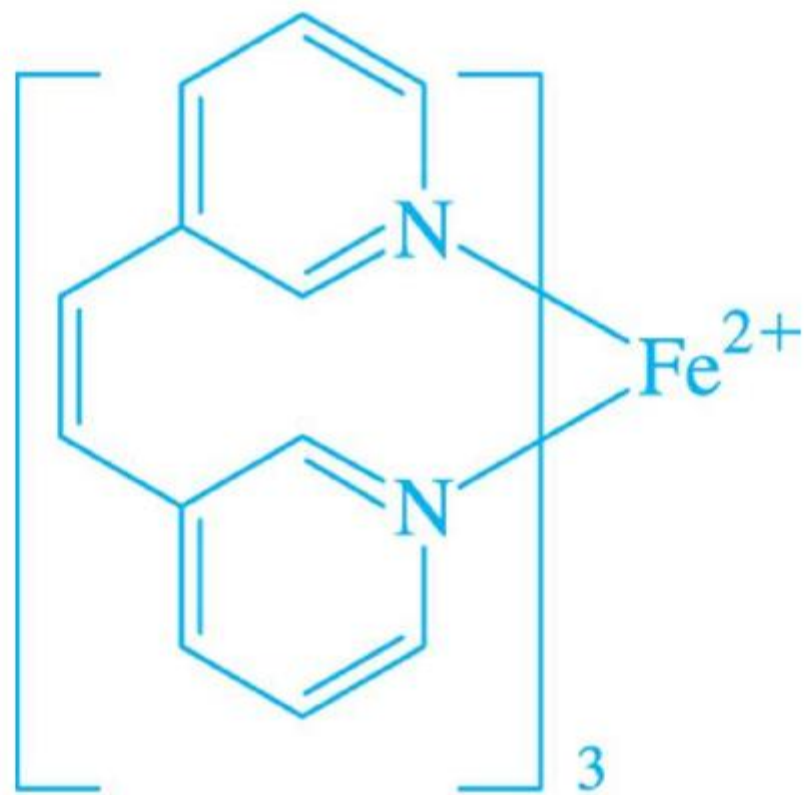
Дифениламин



Дифенилбензидин түссіз

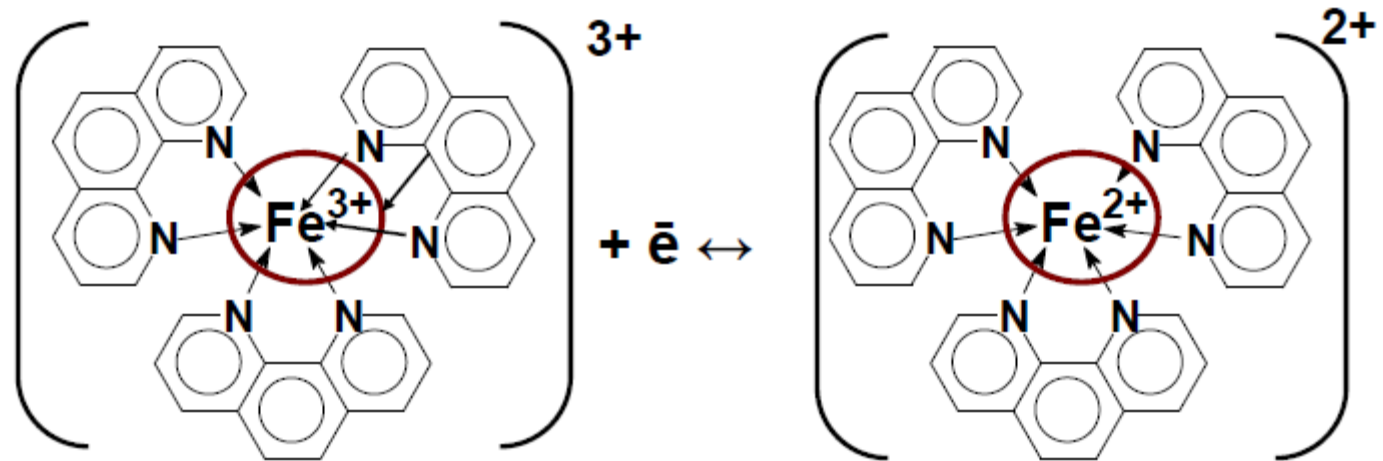


Дифенилбензидин күлгін



ferrioxalate $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$

Ферроин



Көкшіл

Қызыл

Тотығу-тотықсыздану титрлеуі әдістері

Біріншілік және екіншілік стандартты ерітінділер

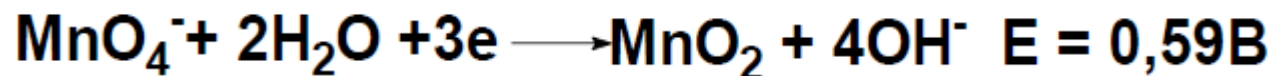
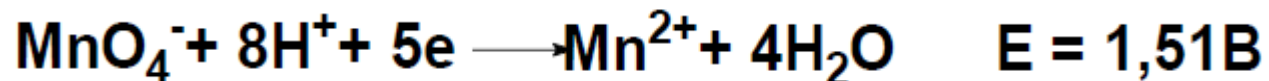
- *(даярлау, сақтау, ерітінділерді стандарттау)*
- **Индикаторлар**
- **Анықталатын заттар, анықталу жағдайлары**

Перманганатометрлеу

KMnO_4 - титрант, *екіншілік стандартты ерітінді*

Біріншілік стандартты ерітінділер
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe (аса таза)

Ерітінді рН-на байланысты:



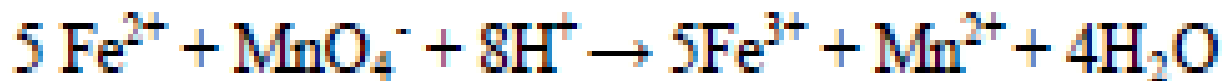
Әдістің кемшіліктері

Рейнгардт-Циммерман қоспасы

$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{MnSO}_4$

Практикалық қолданылу мысалдары

Темір(III)-иондарын перманганатметрлік анықтау



Реакция бағытын анықтау:

$$K_T = 10^{\frac{5(E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059}} = 10^{\frac{5(1,51-0,77)}{0,059}} = 10^{62}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg[\text{H}^+]^{14} = +1,51 + \frac{0,059}{5} \lg[\text{H}^+]^{14} .$$

Экв.нүктеде: $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$; $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$; $E_{\text{э.н}} = \frac{n_1 E_{\text{Mn}}^{0'} + n_2 E_{\text{Fe}}^0}{n_1 + n_2} .$

1) $\text{pH}=0$:

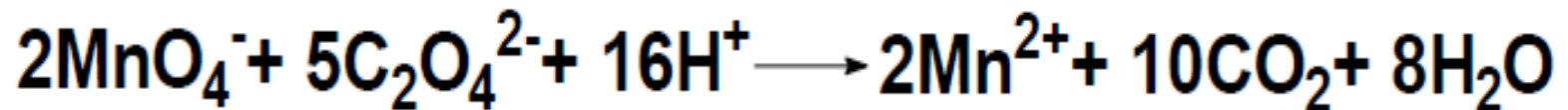
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В}; \quad K_T = 10^{62} \gg 10^8;$$

$$E_{\text{э.н}} = \frac{(5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,77)}{5 + 1} = +1,39 \text{ В}.$$

2) $\text{pH}=1$:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = +1,42 \text{ В}; \quad K_T = 10^{55} \gg 10^8; \quad E_{\text{э.н}} = \frac{5 \cdot 1,42 + 1 \cdot 0,77}{5 + 1} = +1,31 \text{ В}.$$

KMnO_4 ерітіндісін стандарттау



Т.с.н. титранттың *қызылт* түсі пайда болуы бойынша
тіркеледі

Рейнгард –Циммерман қоспасы (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $MnSO_4$)

- H_2SO_4 - күшті қышқылдық орта (pH=0 ÷ 2) жасау ;
- H_3PO_4 - Fe(III)-ионын және марганецтің аралық өнімдерін (Mn(III), Mn(IV)) комплекске байланыстырады;
- $MnSO_4$ - реакция катализаторы; *индуктіленген (қосарланған)* реакцияны (хлордың бөлінуі) басады.

Индуктіленген реакция: $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

MnO_4^- - актор; Fe^{2+} - индуктор; Cl^- - акцептор.

Аралық қосылыстар - Mn(VI), Mn(V) Mn(IV), Mn(III) .

Әдістің практикалық қолданылуы:

Индуктіленген реакциялар

A + B → *біріншілікті* реакция

A + C → *индуктіленген* реакция

A – актор, B – индуктор, C – акцептор

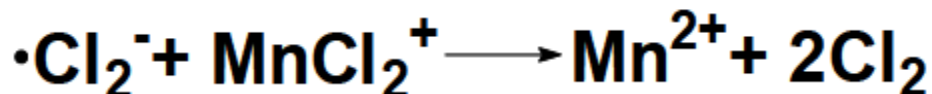
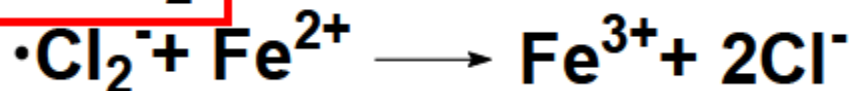
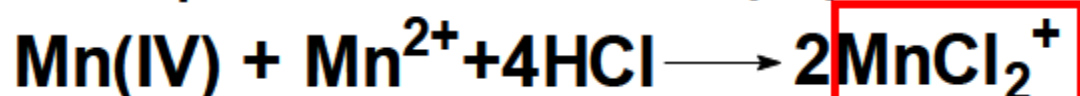
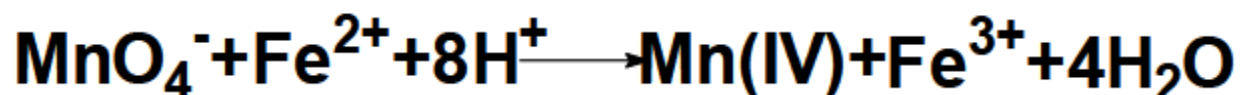
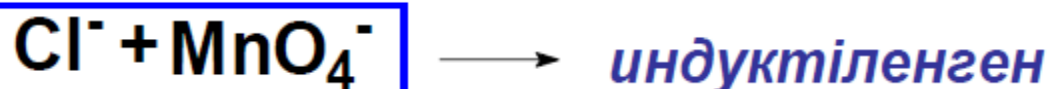
Индуктор алғашқы біріншілікті реакцияға қатысады және жұмсалады (катализатордан айырмашылығы)



MnO_4^- - актор; Fe^{2+} - индуктор; Cl^- - акцептор.

Аралық қосылыстар - Mn(VI) , Mn(V) , Mn(IV) , Mn(III)

Индуктіленген қосарланған реакция



$$\boxed{E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}} = 1,51\text{В} \quad E_{\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}} = 1,6\text{В}}$$

Дихроматметрлеу

- $K_2Cr_2O_7$, титрант, біріншілік стандарт
- $E^0(Cr(VI)/Cr(III))=+1,33$ В. $Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{2+} + 7H_2O$
- Индикатор – дифениламин (ДФА, $E_T^0 = +0.76$ В), дифениламин сульфонқышқылы ($E_T^0 = +0.76$ В), фенилантранил қышқылы (ФАК, $E_T^0 = +1.08$ В).
- **Практикалық қолданылу мысалдары:** Fe(II), Mn(II), Mn(IV), W(III), органикалық заттарды т.б. анықтау.
- **Әдістің басымдылығы** - темір(II) бихроматпен тұз қышқылды ортада шиеленіссіз тотығады (Cl_2 бөлінбейді), себебі $E^0(Cr(VI)/Cr(III)) \approx E^0(Cl_2/2Cl^-)$;
- **Әдістің кемшілігі** – реакция нәтижесінде экв.нүктені анықтауды қиындататын жасыл түсті Cr^{3+} – ионының түзілуі.

Темір(III)-ионын бихроматометрлік титрлеп анықтау.



Экв. нүктеде: $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$ $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} =$$
$$= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059 \cdot 14}{6} \lg[\text{H}^+] + \frac{0,059}{6} \lg[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - \frac{0,059}{3} \lg[\text{Cr}^{3+}].$$

$$E^{0'} = E^0 + 0,138[\text{H}^+]; \quad E_{\text{э.н.}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^{0'}}{6+1} - \frac{0,059}{7} \lg 2[\text{Cr}^{3+}]$$

Титрлеу жағдайлары: **Кноппе қоспасы** (H_2SO_4 , H_3PO_4).

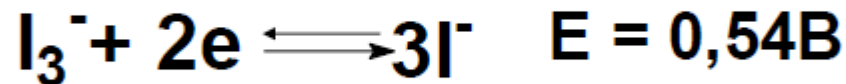
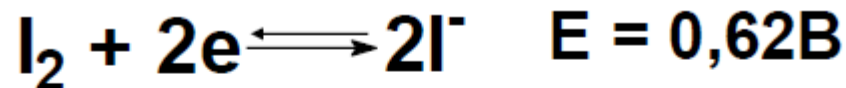
H_2SO_4 - күшті қышқылдық орта (pH=0 ÷ 2) жасау ;

H_3PO_4 - Fe(III)-ионын түссіз комплекске байланыстырады;
Fe(III)/Fe(II)-жұбының потенциалын төмендетеді.

pH=0: 1) $E_{\text{э.н.}} = \frac{(6 \cdot 1.33 + 1 \cdot 0.77)}{6+1} = +1.25 \text{ В}; \quad E_{\text{экв. бөлік}} = (0.95 \div 1.30) \text{ В};$

2) H_3PO_4 қатысында : $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^0$ ($\beta = 10^7$); $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ ($\beta = 10^{12}$);
 $E^{01}(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = 0.53 \text{ В}; \quad E_{\text{э.н.}} = +1.22 \text{ В}; \quad E_{\text{экв. бөлік}} = (0.68 \div 1.33) \text{ В}.$

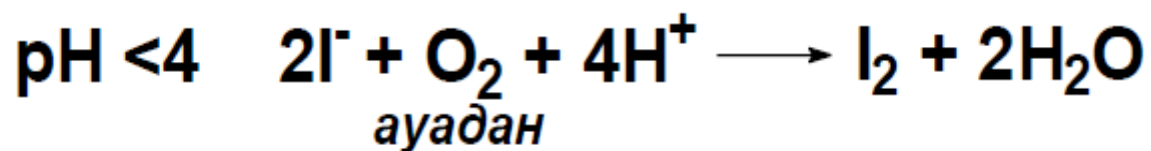
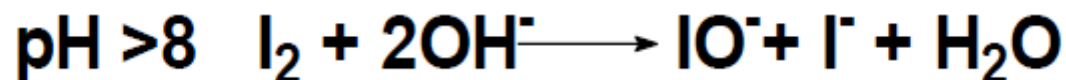
Иодометрлеу, иодиметрлеу



Жүйені келесі заттарды анықтауда қолдануға болады:

- *тотықсыздандырғыштар* ($E < +0.54 \text{ В}$): SO_3^{2-} , S^{2-} , AsO_3^{3-} , Sn(II) , Sb(III) т.б.
- *тотықтырғыштар* ($E > +0.54 \text{ В}$): Cu^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} т.б.
- *Индикатор* – крахмал (крахмал+ $\text{I}_2 \rightarrow$ көк түсті адсорбциялық комплекс).
- *Жұмыс ерітінділері* - I_2 , KJ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- *Титрлеу тәсілдері* – тура, кері, орнын басу.

Иодиметрлеу – титрант I_2



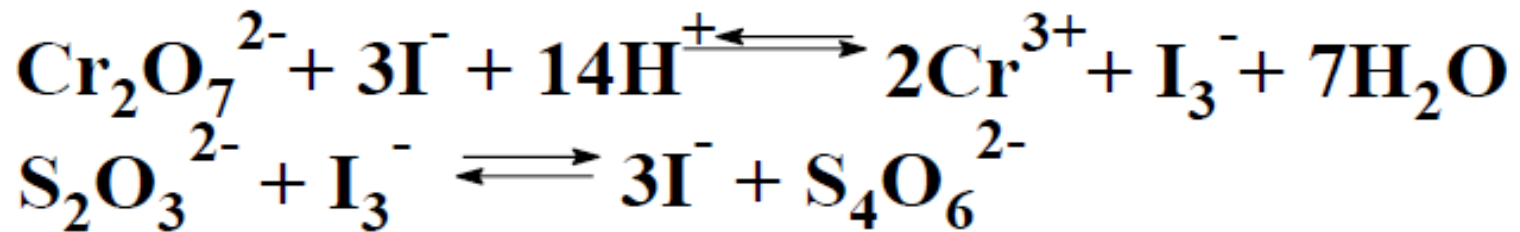
I_2/I^- , IO^-/I^- , IO^-/I_2 – E әртүрлі

Иодометрлеу –

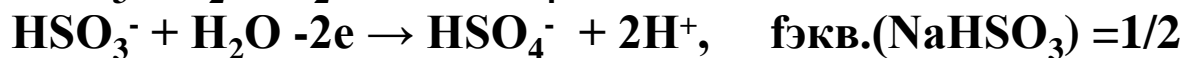
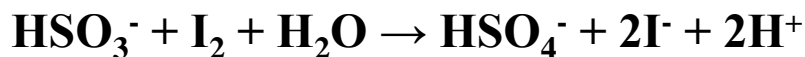
орнын басу титрлеуі – калий иодидінің артық мөлшері қосылып, бөлінген иод $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -мен титрленеді

Индикатор - крахмал

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стандартталады $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ бойынша



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Практикалық қолданылу мысалдары:

