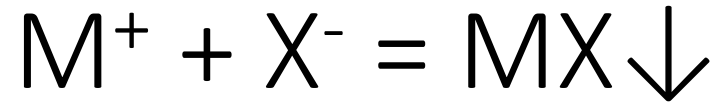


## № 13 Дәріс

**Тұндырып титрлеу, жіктелуі, тирлеудің  
соңғы нүктесін анықтау жолдары.**



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

**Жүретін реакцияларға қойылатын талаптар:**

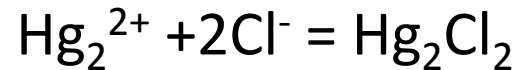
1. Реакция жоғары жылдамдықпен жүру керек;
2. Реакция қайтымсыз болу керек;
3. Индикаторды дұрыс таңдау керек;
4. Реакция стехиометриялы болу керек;
5. Суда нашар еритін қосылыстың ерігіштігі төмен болу керек  $S < 10^{-5}$  моль/л және анықтылатын зат сандық жағынан толық тұнбаға түсу қажет;
6. Титрлеу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

## Тұндыру әдістерінің арасында ең жиі қолданылатын әдістер:

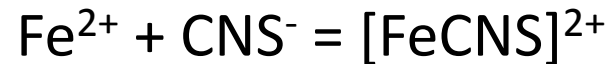
1. **Аргентометрлік анализ.** Бұл әдісте титрант ретінде  $\text{AgNO}_3$  қолданылады. Бұл әдісті қолданып  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  иондарын анықтауға болады.



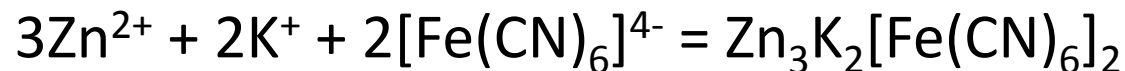
2. **Меркурометрлік анализ.** Титрант ретінде  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  қолданылады. Бұл әдіспен  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  иондарын анықтауға болады.



3. **Роданометрлік анализ.** Титрант ретінде  $\text{KCNS}$  және  $\text{NH}_4\text{CNS}$  қолданылады. Бұл әдіспен  $\text{Ag}^+$  анықтауға болады ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ).  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- =$



4. **Гексацианометрлік анализ.** Титрант ретінде  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  қолданылады.  $\text{Zn}^{2+}$  анықтауға болады.



## Титрлеу қисықтары

Тұндырып титрлеу әдісінің титрлеу қисығын алу үшін мысал ретінде 100,0 мл 0,10М NaCl ерітіндісін 0,10М AgNO<sub>3</sub> ерітіндісімен титрлеу үрдісін қарастырамыз.

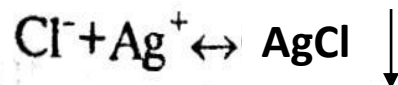
Титрлеудің алдында ерітіндіде тек 0,10М NaCl бар, ол күшті электролит, сондықтан иондарға толық диссоциацияланады және бұл ерітіндіде:

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{NaCl})$$

$$p\text{Cl} = -\lg C(\text{NaCl}) = -\lg 0,1 = 1$$

$$p\text{Ag} = 0$$

Титрлеу барысында зерттелетін ерітіндіге 50,0; 90,0; 99; 99,9 мл 0,10М AgNO<sub>3</sub> 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<sup>-</sup>-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  $\text{AgNO}_3$  ерітіндісі қосылғанда, 50,0%  $\text{NaCl}$  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  $\text{AgCl}$ -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:

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

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

Рахымбай Ү.С.

2. Ерітіндіге 90,0 мл 0,10М AgNO<sub>3</sub> ерітіндісі қосылғанда, 90,0% NaCl титрленеді, титрленбей қалған C(Cl<sup>-</sup>):

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

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 AgNO<sub>3</sub> 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  $\text{AgNO}_3$  ерітіндісімен титрленгенде (99,9%-титрленеді):

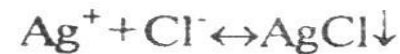
$$C(\text{Cl}^-) = \frac{100,0 \cdot 0,10 - 99,9 \cdot 0,10}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

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

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

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  $\text{AgNO}_3$  ерітіндісі артық мөлшерде қосылғанда жүйеде күміс-иондарының тепе-теңдік концентрациясы төмендегі теңдікпен анықталады:

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

$[\text{Cl}^-]$  –  $\text{AgCl}$  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 0,10М  $\text{AgNO}_3$  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 0,10М AgNO<sub>3</sub> ерітіндісінің 101,0мл қосылғанда, ерітінді 1% артық титрленеді, бұл жағдайда:

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

$$p\text{Ag} = 3,3$$

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

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

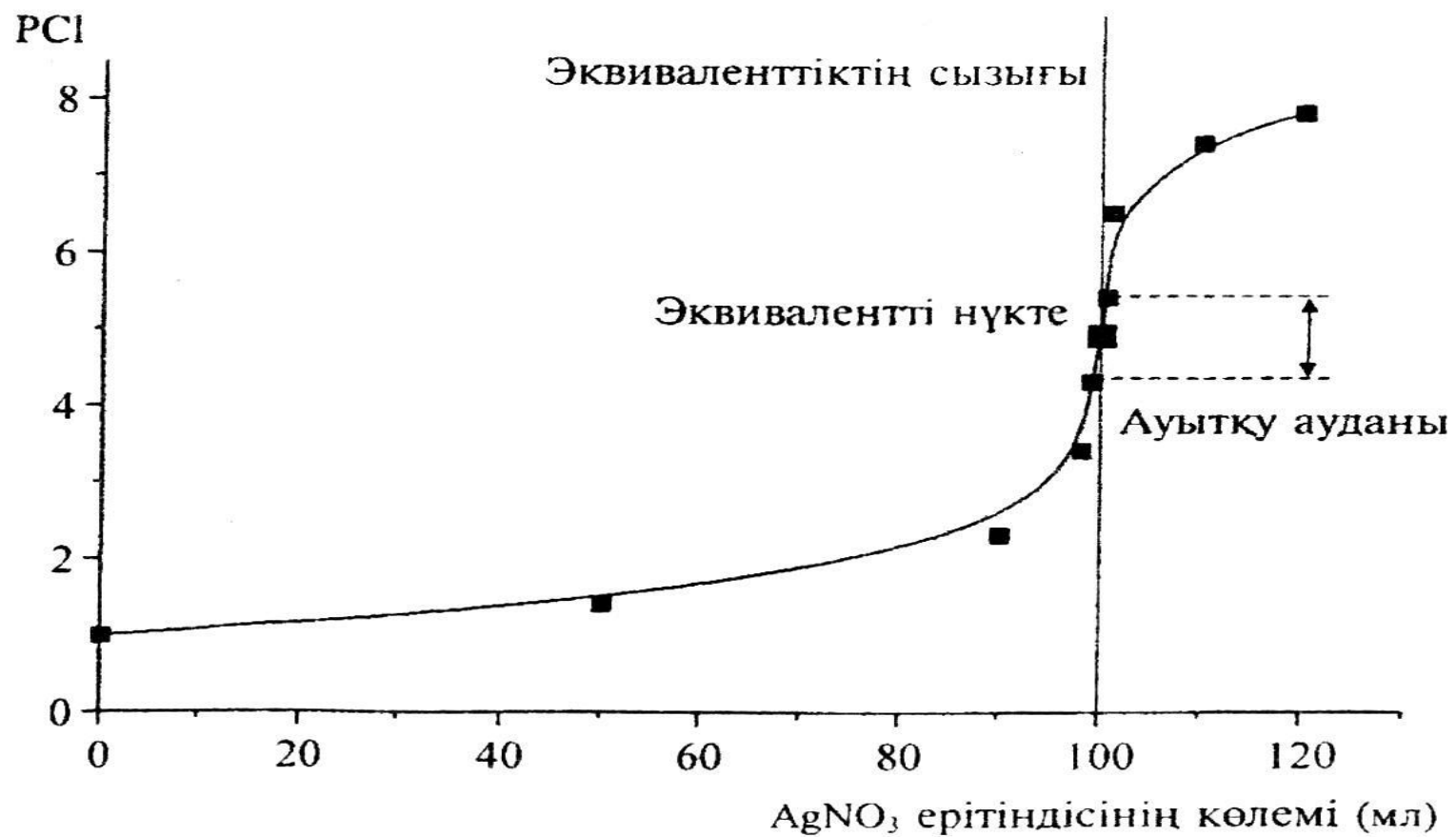
8. Титрленетін ерітіндіге 0,10М AgNO<sub>3</sub> ерітіндісінің 110,0мл қосылғанда, ерітінді 10% артық титрленеді, яғни:

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

$$p\text{Ag} = 2,32$$

$$p\text{Cl} = 7,43$$

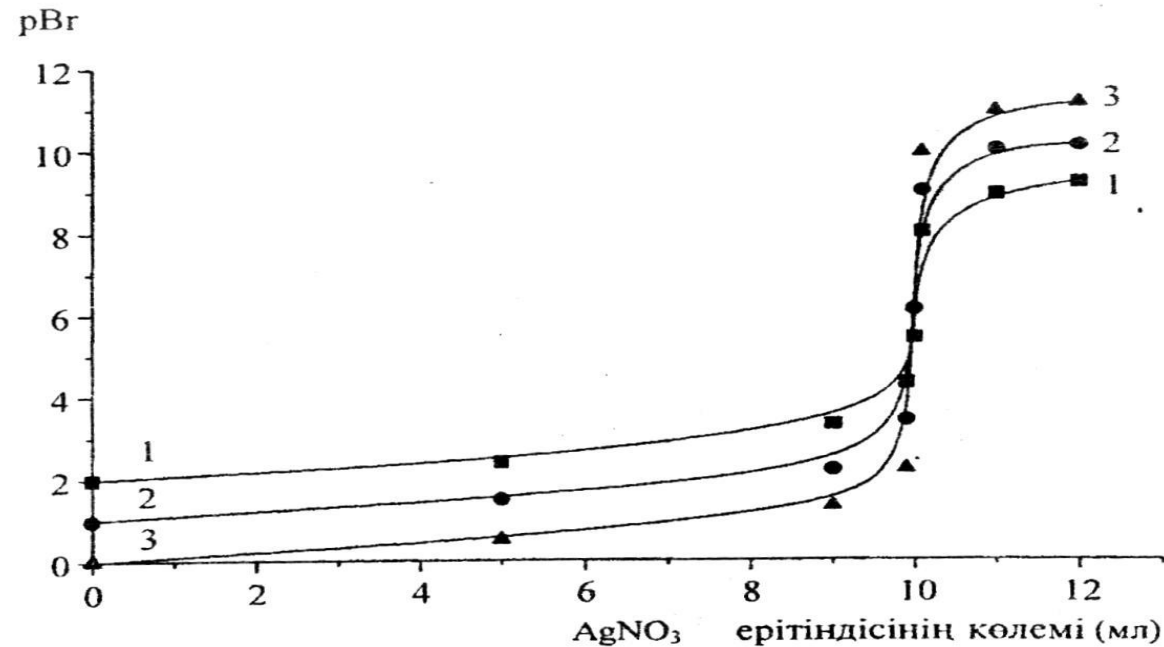
$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{4,8 \cdot 10^{-3}} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$



1- сурет. 0,10 М NaCl ерітіндісін 0,10 М AgNO<sub>3</sub> ерітіндісімен титрлеу қисығы

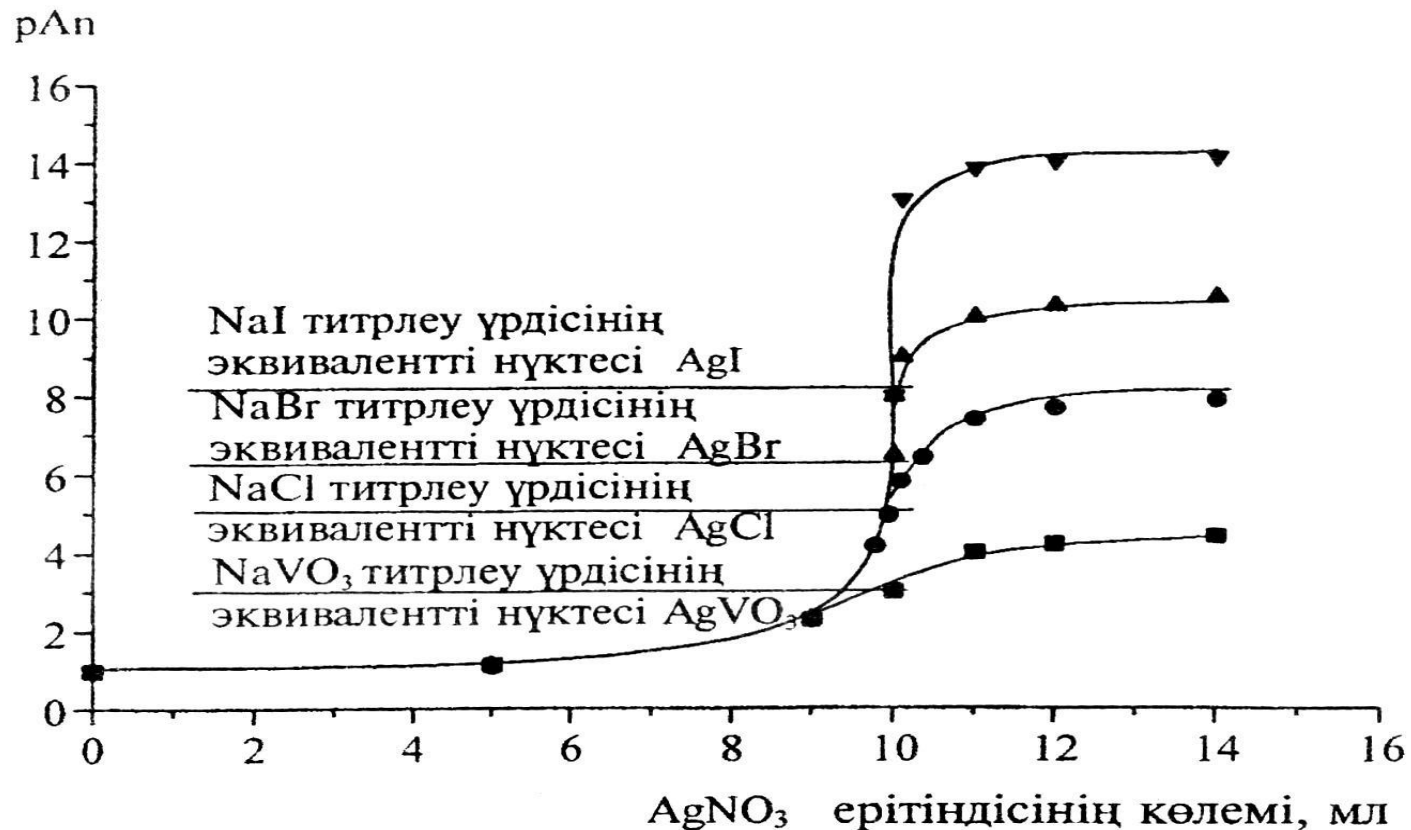
## Титрлеу қисығынан қорытынды жасау

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 (AgNO<sub>3</sub>), 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.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  иондарды бірге анықтауға болады, ал  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  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.

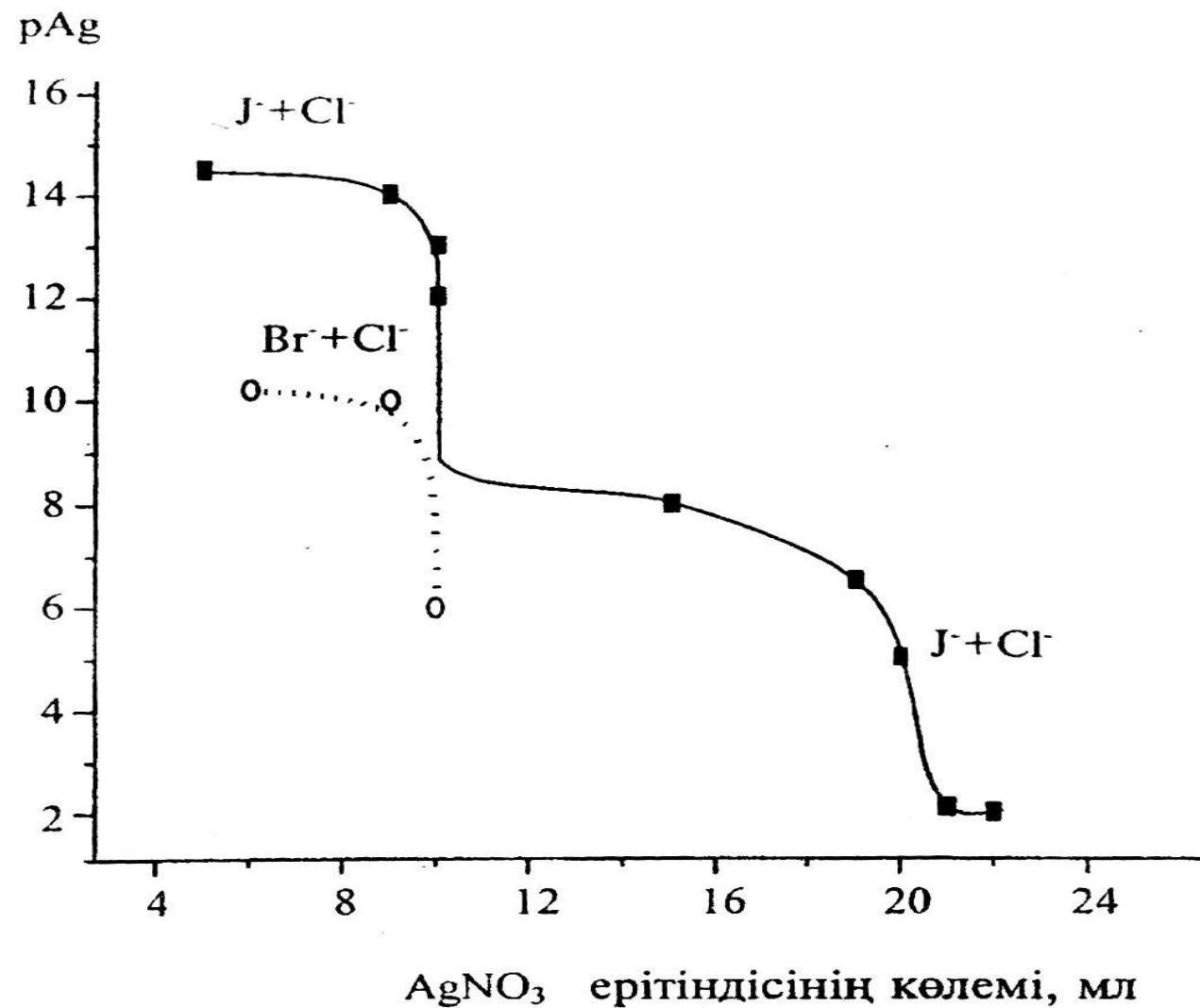
Хлорид және бромид-иондарының қоспасының титрленуі қарастырылса, онда:

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

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

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

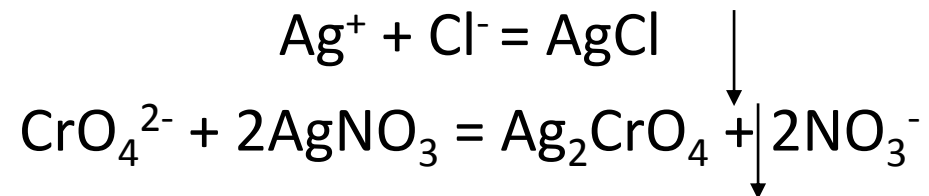




4 -сурет. Қоспаларды титрлеу қисықтары

## Титрлеудің соңғы нүктелерін анықтау әдістері

- Аргентометрлік титрлеу әдісін алғанда титрлеудің соңғы нүктесін анықтау үшін
1. **Мор әдісі (тура титрлеу)**. Бұл әдіс  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  иондарын анықтаудың негізгі индикаторы ретінде  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ерітіндісі қолданылады.



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

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

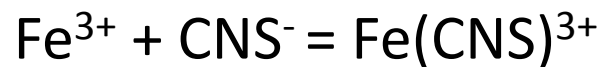
Сілітілі ортада:  $2\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

2. **Фольгард әдісі (кері титрлеу).** Титрант ретінде 0,1 н KCNS (NH<sub>4</sub>CNS), индикатор ретінде Fe<sup>3+</sup> тұздары қолданылады. Титрлеуді қышқылдық ортада орындау қажет, себебі сілтілік ортада Fe(OH)<sub>3</sub> түзіледі.

Мысал AgNO<sub>3</sub> артық мөлшері KCNS ер-мен титрленеді



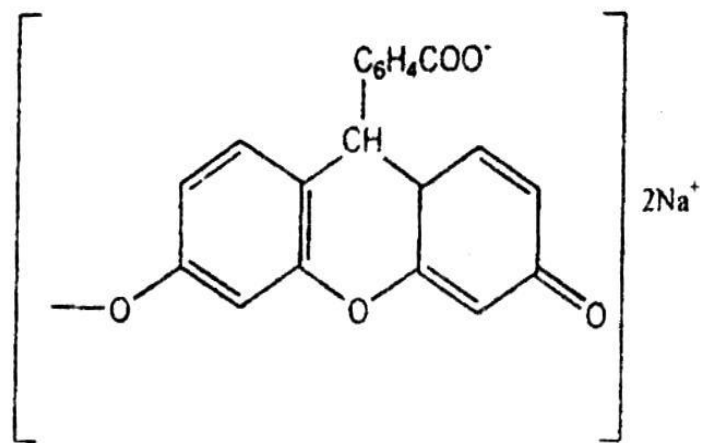
Экв нүктеде  $[\text{Ag}^+] = [\text{CNS}^-] = (\text{K}_s^0(\text{AgCNS}))^{1/2} = (1,1 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Бұл концентрацияда ер-нің түсі өзгермейді, бірақ 1 артық тамшы KCNS ер-нің түсін өзгертеді (қанық қызғылт түс)



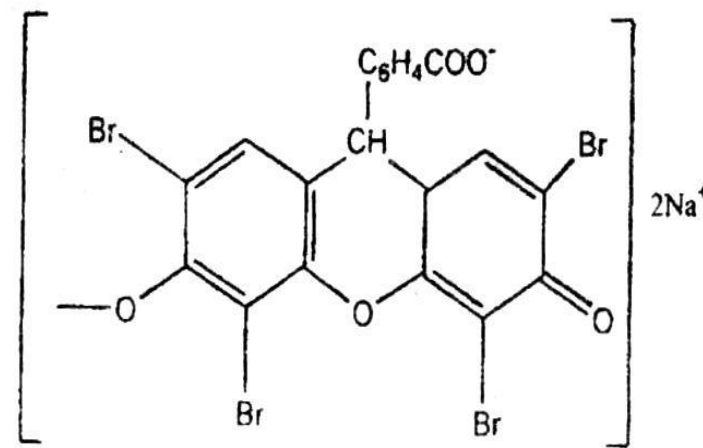
ҚЫЗҒЫЛТ

Әдістің артықшылығы галогенидтерді қышқылдық ортада анықтауға болады. Анықтаған жағдайда Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> анықтауға кедергі жасамайды.

**3. Фаянс әдісі (тура титрлеу).**  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  иондарын анықтауға болады. Титрлеудің соңғы нүктесін анықтауда адсорбциялық индикаторлар қолданылады – эозин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), флуоресцин ( $\text{Br}^-$ ) ( $\text{H}_2\text{Ind}$ ) – екі негіздік жоғары адсорбциялық қасиеті бар қышқылдар. Титрант -  $\text{AgNO}_3$ .



флуоресцеин  
қызыл-сары түсті



эозин  
қызыл түсті

## Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б