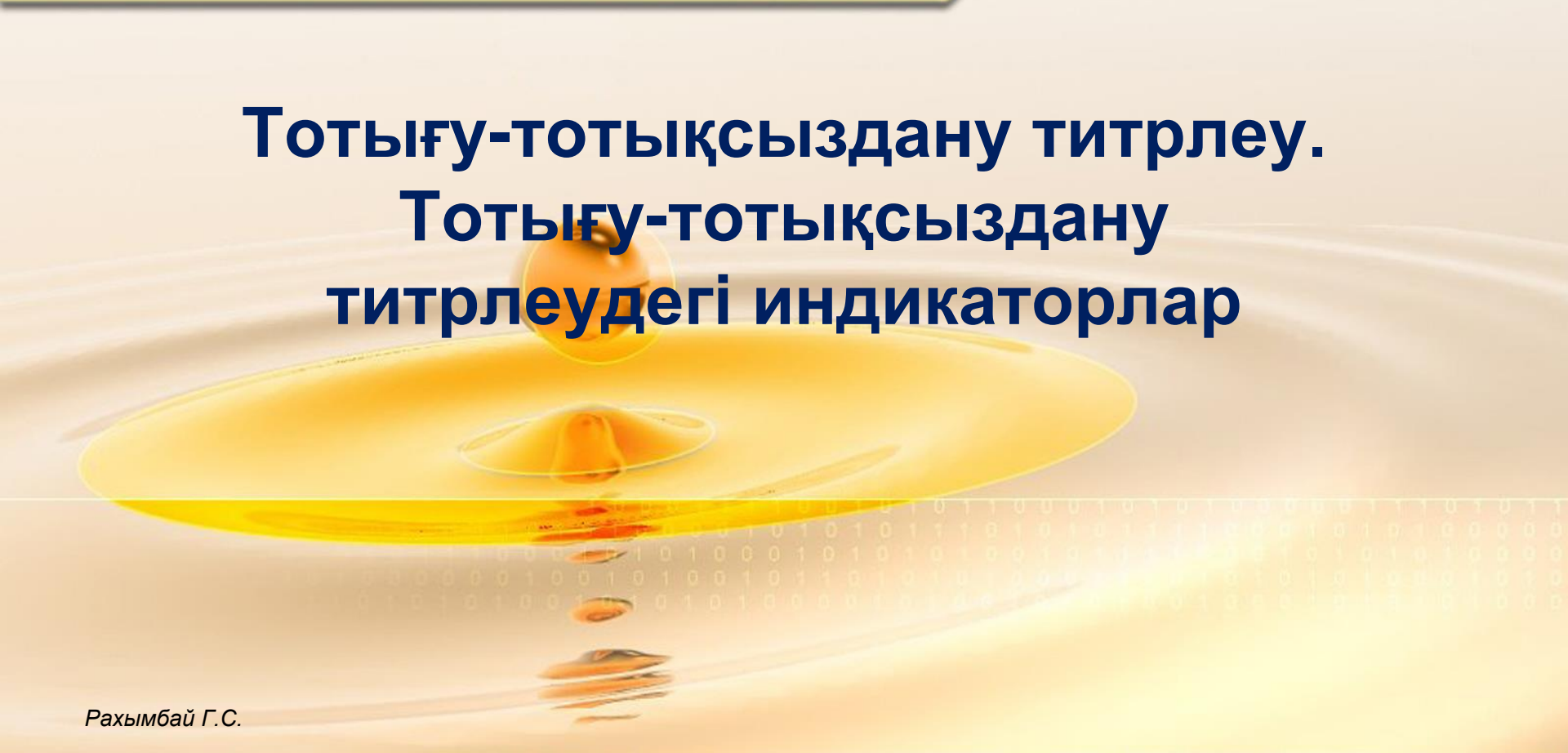




№ 11 Дәріс



**Тотығу-тотықсыздану титрлеу.
Тотығу-тотықсыздану
титрлеудегі индикаторлар**

Жоспар:

- Реакцияларға қойылатын талаптар;
- Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістердің жіктелуі;
- Қолданылатын индикаторлар;
- Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығын тұрғызу.

Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері (редоксметрия) – тотығу-тотықсыздану реакцияларға негізделген, яғни



Редокс- әдістердің жіктелуі:

1) *Титранттың мінездемесі бойынша:*

Оксидиметрия – титрант ретінде тотықтырғыш ерітінділері қолданылады;

Редуктометрия - титрант ретінде тотықсыздандырғыш ерітінділері қолданылады.

2) *Анықталатын затпен әрекеттесетін реагенттің табиғаты бойынша*
(кесте)

Тотығу-тотықсыздану титрлеудің түрлері: тура, кері, жанама.

$$M(1/2A) = M(A)/z; \quad c(1/2A) = zc(A),$$

Мұнда $M(A)$ және $c(A)$ – A заттың мольдік массасы мен мольдік концентрациясы

Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері



Әдістің аталуы	Стандартты ерітінді (титрант)	Титрант жүйесінің жартылай реакциясы	E ⁰ , В	Әдістің ерекшеліктері
Перманганатометрия	KMnO ₄	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	1,51 1,69 0,60	Индикаторсыз әдіс, рН-тың кең аралығында қолданады
Броматометрия	KBrO ₃	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	1,52	Индикатор – метил-сары-қызғылт Күштіқышқыл ортада жүргізеді
Цериметрия	Ce(SO ₄) ₂	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1,44	Индикатор - ферроин. Күшті қышқыл ортада жүргізеді
Бихроматометрия	K ₂ Cr ₂ O ₇	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 2H_2O$	1,33	Индикатор - дифениламин. Күшті қышқыл ортада жүргізеді
Нитритометрия	NaNO ₂	$NO_2^- + 2H^+ + e^- = NO + H_2O$	1,20	Сыртқы индикатор - иодид-крахмал қағазы. Әлсіз қышқыл ортада жүргізеді
Иодиметрия	I ₂	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54	Индикатор - крахмал
Титанометрия	TiCl ₃	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	0,1	Индикатор – метилен көгі. Қышқыл ортада жүргізеді
Иодомерия	Na ₂ S ₂ O ₃	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,09	Индикатор - крахмал. Қосымша реагент - KI. Әлсіз қышқыл немесе бейтарап ортада жүргізеді.

Реакцияларға қойылатын талаптар:

- Реакциялар аяғына дейін жүру керек ($K_{T/T} \geq 10^8$);
- Реакциялар жоғары жылдамдықпен жүру керек;
- Реакциялар стехиометриялық болу керек;
- Бөгде реакциялар жүрмеу керек;
- Құрамы белгілі қосылыстар түзілуі керек;
- Титрлеудің соңғы нүктесі индикатормен немесе индикаторсыз дәл және анық анықталуы тиіс.

Тотығу-тотықсыздану титрлеудің индикаторлары



- Тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын *индикаторлар* (мысалы, KMnO_4 ерітіндісі);
- Тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғышпен спецификалық реакцияға қатысатын және түсті қосылыстар түзетін қосылыстар (*спецификалық индикаторлар*, мысалы, крахмал ерітіндісі);
- *Редокс индикаторлар* – жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалына байланысты өзінің түсін өзгертетін заттар.



Қайтымды индикаторлар

-э.н. (немесе э.н. аймағында) жүйенің белгілі потенциалында өзінің түсін қайтымды өзгертетін және бұзылмайтын заттар (дифениламин, ферроин, фенилантранил қышқылы, т.б.)

қайтымсыз индикаторлар

– э.н. (немесе э.н. аймағында) жүйенің белгілі потенциалында өзінің түсін қайтымсыз және бұзылатын заттар (метилсары, метилқызғылт, бейтарап қызыл, т.б.)

Қайтымды редокс-индикаторлар

Индикатордың *тотыққан* және *тотықсызданған* формалары әртүрлі түсті болады және ерітіндінің белгілі потенциал шамасында түсі өзгеруі байқалады.

$$\text{Ind}_{\text{Ox}} + ne = \text{Ind}_{\text{Red}} \quad E = E^0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Ind}]_{\text{Ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{Red}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[\text{Ind}]_{\text{Ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{Red}}} = \frac{1}{10} \\ \frac{[\text{Ind}]_{\text{Ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{Red}}} = \frac{10}{1} \end{array} \right\} \Delta E = E^0 \pm \frac{0.058}{n}$$

Тотығу-тотықсыздану индикаторлар

Индикатор	Түсі		Стандартты потенциал E^0 , В [H ⁺]=1 моль/л
	Тотыққын түрі	Тотықсызданған түрі	
Дифениламин	көк	түссіз	+0,76
Фенилантранил қышқылы	күлгін-қызыл	түссіз	+1,08
Метиленді көк	көк	түссіз	+0,53
2,3Дифениламин карбон қышқылы	күлгін	түссіз	+1,26
Ферроин	Ашық көк	қызыл	+1,06
Дифениламиназо сульфон қышқылы	Қызыл-күлгін	түссіз	+0,84

• Дифениламин

$C_6H_5 - NH - C_6H_5$ (кайтымды редокс-индикатор)



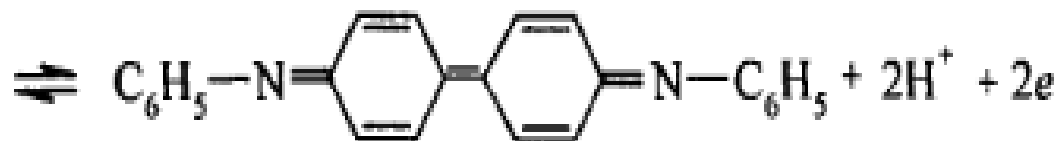
дифениламин түссіз

дифенилбензидин түссіз

(кайтымсыз реакция)



дифенилбензидин бесцветный



дифенилдифенохинондиимин фиолетовый

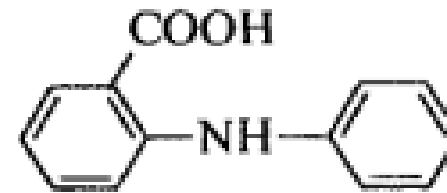
$$\Delta E = (0.76 \mp 0.0295) \text{ В}$$

$E < 0.73 \text{ В}$ – индикатор түссіз

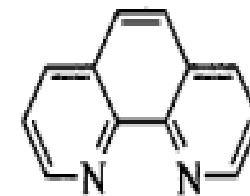
$E > 0.79$ – индикатор көк түсті

Фенилантранил қышқылы

$$\Delta E = (1,08 \mp 0,058) \text{В}$$



Ферроин (Fe(II) + ортофенантролинмен комплекс)



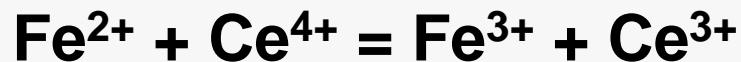
Тотыққан форма
(ашық көк)

Тотықсызданған форма
(қызыл)

$$\Delta E = (1,06 \mp 0,058) \text{В}$$

Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығын тұрғызу

100.0 мл 0,1 моль/л Fe(II) ерітіндісін 0,1 моль/л **Ce(SO₄)₂** ерітіндісімен титрлейміз.



$$E_1 = E_1^0 + 0.058 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad E_2 = E_2^0 + 0.058 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_1^0 = 1.44\text{В}$$

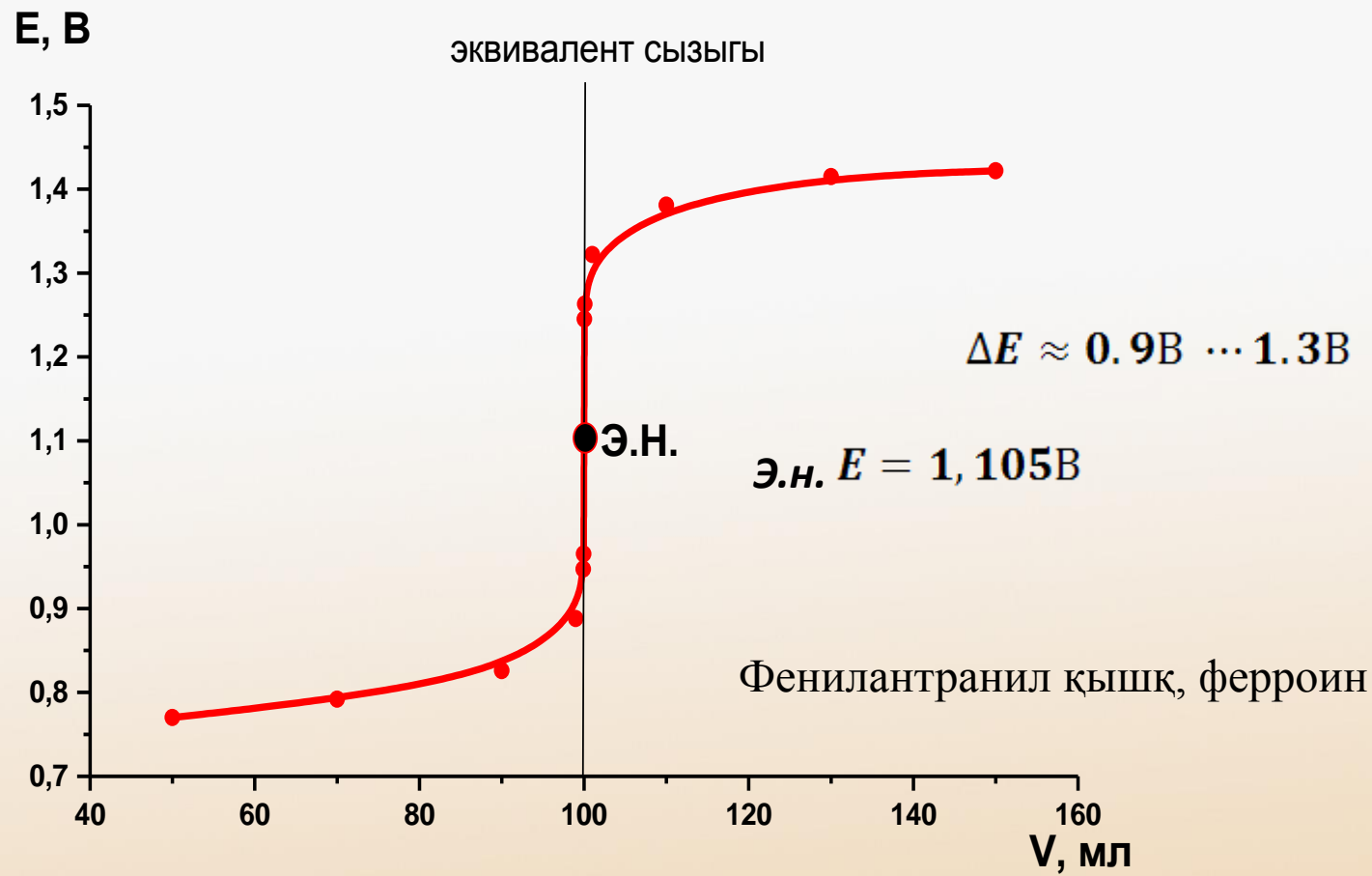
$$E_2^0 = 0,77\text{В}$$

Титрлеу барысында редокс-потенциалды келесі нүктелерде есептейміз:

- 1) Э.Н. дейін
- 2) Э.Н.
- 3) Э.Н. кейін

Fe(II) церий сульфат ерітіндісімен титрлеген кезде редокс-потенциады есептеу нәтижелері

$V(T)$, мл	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$	E , В
50	1	—	0,770
70	2,33	—	0,792
90	9	—	0,826
99	99	—	0,888
99,90	999	—	0,947
99,95	1999	—	0,965
100	—	—	1,105
100,05	—	0,0005	1,245
100,10	—	0,001	1,263
101	—	0,01	1,322
110	—	0,10	1,381
130	—	0,30	1,415
150	—	0,50	1,422



Fe(II) церий (IV) сульфат ерітіндісімен титрленген кезде теориялық титрлеу қисығы



Қорытынды:

- 1) Егер тотығу-тотықсыздану реакцияда сутек-иондары мен гидроксид-иондары қатыспаса, Э.Н. редокс-потенциал келесі формула бойынша есептеледі:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

- 2) *Тотығу-тотықсыздану қисығының эквивалентті бөлегіне келесі факторлар әсер етеді:*

- тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын жұптардың реалды тотығу-тотықсыздану потенциалдары;
- Редокс-жұптардың тотыққан және тотықсызданған формаларының концентрациясы;
- Ерітіндінің рН;
- Температура;
- Ерітіндінің иондық күші.

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