

Лекція 7.
Об'ємні методи осадження. Об'ємні методи комплексоутворення

План

1. Загальна характеристика методів осадження
2. Сутність методу Мора
3. Сутність методу Фольгарда
4. Приклади титрування розчинами солей срібла (аргентометрія) і роданідів (раданометрія)
5. Короткі відомості про інші методи осадження
6. Застосування комплексонів в аналізі.
7. Індикатори комплексонометрії.
8. Підбір умов для титрування іонів металів.
9. Загальна твердість води та її комплексонометричне визначення.

1. Загальна характеристика методів осадження

Реакції осадження відносно рідко використовують при прямому титруванні. При утворенні осадів часто спостерігається явище адсорбції робочого розчину, яке заважає точному встановленню точки еквівалентності. Осад, що винадає, заважає спостереженню за кольором індикатора.

Найбільш часто застосовують титрування солями срібла (аргентометрія) і солями радонідної кислоти (радонометрія). Ці методи дають можливість встановити вміст галогенід-іонів та деяких інших аніонів. Вони ж дозволяють визначати вміст срібла в його мінералах та сплавах.

У цій лекції будуть розглянуті деякі методи титрування хлоридів. Вибір того чи іншого методу залежить перш за все від концентрації водневих іонів в аналізованому розчині і від присутності

2. Сутність методу Мора

Визначення хлоридів у нейтральному середовищі (метод Мора) базується на утворенні осаду хлориду срібла:



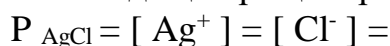
У якості індикатора беруть хромат калію, який після досягнення точки еквівалентності утворює з надлишком срібла червоно-цегляний осад хромату срібла:



Ag_2CrO_4 як сіль слабкої кислоти розчиняється при збільшенні кислотності розчину. Саме тому метод застосовують для титрування нейтральних розчинів хлоридів. Кислі розчини можна нейтралізувати лугом по фенолфталеїну, а потім приливати оцтову кислоту до знебарвлення індикатора.

Метод неможливо застосовувати також у присутності ряду інших аніонів (наприклад CO_3^{2-} , PO_4^{3-} і і.д.), які реагують зі сріблом з утворенням осадів в нейтральному середовищі.

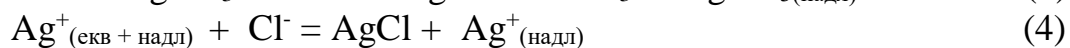
Випадіння Ag_2CrO_4 відбувається після зв'язування усіх іонів Cl^- . Це пояснюється дещо кращою розчинністю хромату срібла у порівнянні з хлоридом:



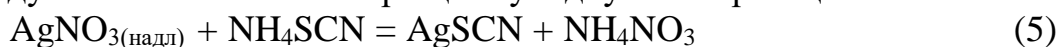
3. Сутність методу Фольгарда

Іноді необхідно визначати концентрацію хлоридів в кислих розчинах. У цьому випадку титрування ведуть за методом залишків (зворотнє титрування). Цей метод називають методом Фольгарда, або роданометрією.

До розчину, що аналізується, додають фіксований надлишок нітрату срібла (AgNO_3 (екв. + надл.))



Надлишкове срібло титрують другим робочим розчином, а саме розчином роданіду калію або амонію. При цьому відбувається реакція:



У якості індикатора застосовують розчин заліза (3), для приготування якого беруть нітрат або залізні галуни. Після точки еквівалентності з'являється надлишок роданід-іонів, які із залізом утворюють забарвлений в червоний колір комплекс:

Титрування залишку нітрату срібла роданідом у присутності осаду хлориду срібла викликає деякі труднощі. Порівняння відповідних величин добутків розчинності $PP_{AgCl} = 10^{-12}$ показує, що надлишок роданіду, хоча й повільно, може реагувати з осадом $AgCl$. Тому у особливо точних випадках аналізів осад перед титруванням відфільтровують. Оскільки осід роданіду містить звичайно деяку кількість адсорбованих іонів срібла, то титрувати треба, отримуючи осад, до появи забарвлення, яке не зникає.

4. Приклади титрування розчинами солей срібла (аргентометрія) і роданідів (роданометрія)

Нітрат срібла завжди містить деяку кількість домішок (до 0,25%). Тому частіш за все готують приблизно 0,05 н його розчин, а потім встановлюють точну концентрацію $AgNO_3$ за допомогою стандартної речовини хлориду натрію. $NaCl$ попередньо очищають від домішок перекристалізацією і висушують при 500-600 °С. З цього препарату готують 0,05 н розчин. Оскільки еквівалентна маса для $NaCl$ дорівнює молярній, то для 1 л розчину необхідно взяти наважку $58,45 \cdot 0,05 = 2,9225$ г солі.

При визначенні хлоридів по Морю необхідно, щоб реакція розчину була близькою до нейтральної. Про вплив вільної кислоти вже говорили однак, визначенню заважають як забарвлені катіони Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} (перешкоджають спостереженню за зміною забарвлення в точці еквівалентності), так і катіони Ba^{2+} і Pb^{2+} (утворюють з K_2CrO_4) та Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , останні в наслідок гідролізу дають кислу реакцію розчину. Вже згадувалось, що заважають титруванню багато аніонів: та інші.

Отже метод Мора має обмежене застосування.

Деталі кількісного визначення хлоридів прямим титруванням описані в методичних вказівках.

При визначенні цим методом галогенів у кислому розчині треба мати два робочих титрованих розчина: нітрата срібла і роданіду калію або амонію. Приготування першого з них описано раніше. Роданіди також не можуть застосовуватись у якості стандартної речовини, оскільки ці солі сильно гідроскопічні. Тому спочатку готують розчин роданіду приблизної концентрації, а точну його концентрацію встановлюють за розчином нітрату срібла. При цьому розчин $AgNO_3$, підкислений азотною кислотою, титрують розчином NH_4SCN або $KSCN$, приливаючи його повільно, при постійному струшуванні реакційної суміші в колбі. Під кінець титрування відбувається коагуляція колоїдного розчину роданіду срібла, і мутний розчин стає прозорим. Поверхня осаду адсорбує деяку кількість іонів срібла, тому забарвлення, яке утворюється в наслідок реакції (7), з'являється дещо раніше досягнення точки еквівалентності. Однак, це забарвлення згодом зникає. Тому титрування припиняють тільки після появи незникаючого при енергійному перемішуванні коричневорожевого забарвлення розчину.

За допомогою прямого титрування срібла роданідом визначають його вміст в сплавах (звичайно після переведення його в розчин і відповідної підготовки останнього).

Зворотнім титруванням визначають розчинні хлориди. Навжку хлориду беруть з таким розрахунком, щоб удержати 3 проби по 25-50 мл приблизно 0,05 н розчину.

До розчину, який містить хлорид 5-10 мл 6н HNO_3 , приливають з бюретки надлишок робочого розчину AgNO_3 , і суміш сильно взбовтують. Необхідно ввести такий надлишок AgNO_3 , щоб на наступне його титрування йшло не менше 10-15 мл розчину NH_4SCN . У протилежному випадку стає помітною похибка визначення внаслідок помилок у відліку об'єму по бюретці. Потім осад хлориду срібла відфільтровують для попередження реакції між роданідом та осадом.

Залишок AgNO_3 титрують розчином NH_4SCN або KSCN , притримуючись правил, описаних в методиці визначення нормальності роданідів. Масу хлорид-іонів обчислюють за формулою:

$$M_{\text{Cl}^-} = (N_{\text{AgNO}_3} * V_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{NH}_4\text{SCN}} * N_{\text{NH}_4\text{SCN}}) E_{\text{Cl}^-}$$

Подібні формули застосовують завжди у випадку зворотнього титрування.

5. Короткі відомості про інші методи осадження

З деяких інших методів осадження відносно поширення має меркуретрія – титрування деяких аніонів, зокрема хлорид-іонів у природній і технічній воді. У порівнянні з аргенто- і роданідометрією метод не потребує витрати цінних препаратів срібла; крім того, визначення виконується у кислому середовищі прямим титруванням, а не методом залишків.

Сумарна реакція титрування може бути описана рівнянням:



Після досягнення точки еквівалентності деяку кількість надлишкових іонів Hg^{2+} можна виявити за допомогою індикатора дифенілсарбазону, наприклад, однією з розгалуджень фторометрії, є визначення фтору у вигляді нерозчинних сполук. Як для вагового, так і об'ємного методів визначення фтору велике значення має осадження подвійної солі PbFCl . Ця сполука утворюється у вигляді осаду, що добре фільтрується, при обробці розчинних фторидів надлишок насиченого розчину хлориду свинцю. Осад PbFCl промивають і зважують або аналізують об'ємним методом, наприклад шляхом титрування розчином нітрату срібла іонів хлориду, зв'язаних в осад PbFCl .

У процесі вивчення курсу ми переконались в тому, що комплексні сполуки широко застосовуються в якісному аналізі для розділення, маскуванню і відкриття іонів. Не менш важливу роль реакції комплексоутворення грають у кількісному аналізі та інструментальних методах аналізу. Так, їх застосовують для утримання певних іонів у розчині у ваговому методі аналізу, фотометрії розчинів тощо.

Зараз ми познайомимось з розділом об'ємного аналізу, де реакції утворення комплексних сполук металів є власне процесами, які перебігають при титруванні.

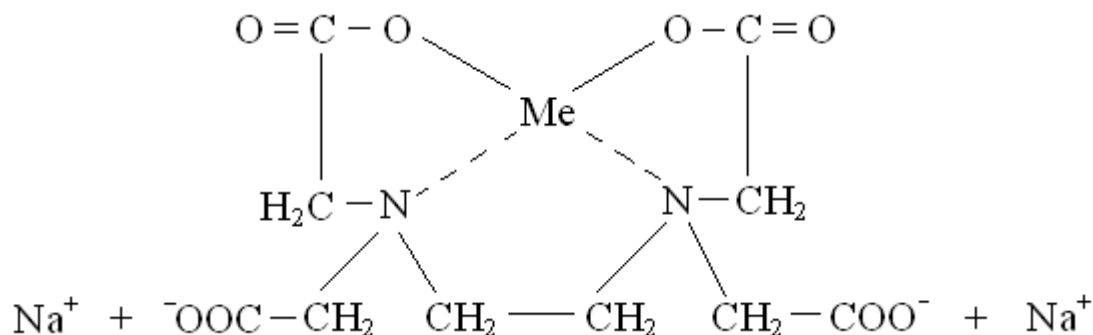
1. Застосування комплексонів в аналізі.

У хімічному аналізі і в різноманітних галузях техніки із середини 50-х років минулого століття широко застосовується нова група органічних реактивів, яка часто об'єднується спільною назвою “комплексони”. До тих пір комплексоутворювачі грали лише допоміжну роль.

Комплексиони – це похідні імінодіоцтової кислоти:



Найбільш вивчено застосування етилендіамінотетраацетатної кислоти (скорочено ЕДТА) та її похідних. Вільна кислота мало розчинна у воді, тому звичайно застосовують її динатрієву сіль, яку називають комплексон (III) або трилон Б (звідси іноді вживається термін трилонометрія):



На цій схемі зображена будова комплексу двохвалентного металу.

Для аналізу цінно те, що комплекси ЕДТА із елементами II А групи (крім берилію), алюмінієм, залізом, міддю, рідкісно-земельними металами, цирконієм і багатьма іншими елементами дуже міцні. Особливо важливо, що із самими різноманітними металами за певних умов завжди утворюються комплекси строго визначеного складу, а саме такі, у яких відношення металу та осаду дорівнює 1:1. Це різко відрізняє в позитивну сторону ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів для металів. В результаті наукові розробки по застосуванню ЕДТА вилились в окрему групу методів об'ємного аналізу, названих комплексонометрією. Ще до 70-х років були розроблені методи визначення майже усіх металів за допомогою ЕДТА та інших комплексонів.

Показовим є те, що ще з 1958 року було надруковано 250 робіт про цей метод. Основними монографіями з цього питання є: Р. Пришбил “Комплексоны” ил. 1955; “Комплексонометрія” переклад статті Г. Шварценбаха і Р. Пришбіла, Госхимиздат, 1958.

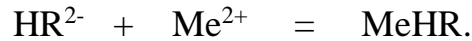
Комплексон III відповідає вимогам, що висуваються до стандартної речовини. Тому його робочий розчин може бути приготований за наважкою. Для її розрахунку зручно користуватись брутто-формулою $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при чому молярна маса еквіваленту приймається рівною половині молярної маси сполуки. При необхідності нормальність трилона-Б визначають за допомогою стандарт-титрів (фіксаналів) хлориду кальцію або сульфату цинку.

2. Індикатори комплексонометрії.

Цінні властивості комплексонів сприяли розробці нових індикаторів для визначення металів. Розрізняють дві групи індикаторів комплексонометрії. А. Специфічні індикатори, які реагують з певним металом. Так, Fe^{3+} можна титрувати ЕДТА при $\text{pH} = 2$, беручи у якості індикатора реактиви, що утворюють забарвлені сполуки з Fe^{3+} (саліцилати, роданіди та інші).

Б. Метало-хромні індикатори – органічні речовини, частіш за все вони мають власне забарвлення і утворюють забарвлені сполуки з металами. Принцип їх дії покажемо на прикладі найбільш поширеного індикатора – еріохромчорного Т. В діапазоні $\text{pH} = 7-12$ у водному розчині він має синій колір. Комплекси з металами (Me) забарвлені у червоний колір. При титруванні відбуваються наступні процеси. Еріохром чорний, азобарвник з

двома фенольними групами в означеному діапазоні рН можна зобразити як HR^{2-} , реагує з двохзарядним катіоном металу:



синій безбарвний червоний

При доливанні розчину ЕДТА під час титрування остання утворює з металом більш стійкий комплекс, витісняючи метал із його сполуки з індикатором:



червоний безбарвний безбарвний синій

Отже, титрування слід проводити до появи синього забарвлення розчину.

З інших металохромних індикаторів слід згадати мурексид, пірокатехіновий, кселеноловий оранжевий. Вони дають можливість проводити титрування в усіх середовищах – від сильноокислої (кселеноловий оранжевий) до сильно лужної (мурексид).

3. Підбір умов для титрування іонів металів.

Відомі багаточисленні методи титрування майже усіх металів, які утворюють комплекси з ЕДТА. Але для їх титрування треба підбирати відповідні умови. Так, Zr^{4+} , Bi^{3+} та інші високозарядні іони утворюють комплекси і титруються у кислому середовищі. Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} та інші двохзарядні іони утворюють менш стійкі комплекси і титруються у слабо лужному середовищі. Ще менш міцні комплекси утворюють лужноземельні метали і магній, які титруються у лужному середовищі.

Отже, зв'язування металу у комплекс підсилюється з ростом рН. Однак не можна занадто сильно підвищувати рН, бо ще перед титруванням випадає осад гідроксиду металу. З іншого боку слід враховувати той факт, що індикатор за вибраного рН повинен утворювати комплекс з даним металом, але не занадто міцний – не більш міцний комплексу металу з ЕДТА. Інакше відбувається “блокування” індикатора, і він не змінює забарвлення поблизу точки еквівалентності.

З попереднього випливає можливість визначення декількох катіонів при їх спільній присутності шляхом регулювання кислотності розчину. Так, Zr^{4+} можна титрувати у присутності майже всіх елементів в середовищі 2Н соляної кислоти; Fe^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} – при рН = 2-3 у присутності будь-яких двохвалентних елементів; цинк, кремній, свинець та ін. – при рН = 7 у присутності кальцію та магнію і т.д.

Для титрування Ca^{2+} і Mg^{2+} у суміші використовують малу розчинність гідроксиду магнію. Комплекс Mg^{2+} з ЕДТА розкладається їдким лугом, при цьому виділяється гідроксид магнію, в той час як комплекс Ca^{2+} з ЕДТА є стійким за цих умов. Тому важливо діяти, наприклад, таким чином. При рН = 10 (в середовищі аміачного буфера) титрують суму кальцію і магнію. До іншої частини аналізуємого розчину додають їдкий луг (без карбонатів!) і після осадження гідроксиду магнію титрують кальцій.

Інша можливість криється в застосуванні маскуючих засобів. Суть цього методу титрування полягає в тому, що один або група металів зв'язуються у комплекси, більш міцні, ніж з ЕДТА. Так, Al і Ti, які заважають титруванню рідкісноземельних металів, можна замаскувати, зв'язавши їх у міцний комплекс з пірокатехіном. Р.з.е., а також індій і свинець, можна титрувати у присутності цинку, міді, кадмію, кобальту та інших металів, якщо ці останні зв'язати в міцні комплекси ціанідом калію. Титруванню цинку, кадмію і т.д. заважає ртуть (II), але її легко замаскувати за допомогою йоду.

Іноді застосовують інший прийом маскування. Так, в суміші цинка і кадмія спочатку титрують суму металів. Потім додають диетилдитіокарбонат натрію. Він не руйнує

комплекс цинку з ЕДТА, але повністю руйнує комплекс кадмію з ЕДТА, переводячи Cd в осад – диетилдитіокарбонат кадмію. В результаті звільняється ЕДТА в кількості, еквівалентній кадмію, яку титрують, наприклад, робочим розчином солі цинку.

Нарешті, крім підбору кислотності середовища і маскування, зрозуміло, застосовують звичні способи відділення іонів, що заважають осадженням або екстракцією.

Зважаючи на велику кількість маскуючих засобів, екстрагентів, можливість маневрування рН середовища, кількість методик комплексонометричного визначення катіонів металів у різних комбінаціях дуже велика. Вони покривають, як було сказано на початку, майже усі метали. Умови титрування металів наведені у додатку.

4. Загальна твердість води та її комплексонометричне визначення

Загальна твердість води, яка є сумою карбонатної (тимчасової) і постійної твердості, визначається присутністю в ній катіонів кальцію і магнію. Тому найбільш простий і раціональний спосіб її визначення – титрування трилоном Б. У якості індикатора зазвичай застосовують еріохром чорний Т. Вже зазначалось, що цей індикатор у лужному середовищі забарвлений у синій колір, а з кальцієм утворює розчинну сполуку забарвлену у винно-червоний колір.

Для визначення загальної твердості беруть стільки води, щоб загальний вміст кальцію і магнію в пробі був, по можливості, в межах 1-2 мг-екв/мл. При цьому 0,1N розчину трилону Б піде на 10-20 мл. Пробу аналізованої води, об'ємом 100 мл, з'єднують з 5 мл лужного буферного розчину (100 мл 20%-ного розчину NH₄Cl і 100 мл 20%-ного розчину аміака + H₂O до 1 л). Потім додають по краплям розчин еріохрома чорного Т (або його твердої суміші з NaCl у співвідношенні 1:100) до одержання помітного, але не занадто темного забарвлення розчину у винно-червоний колір. Після цього його титрують робочим розчином трилона Б до переходу забарвлення в синє із зеленкуватим відтінком.

Обчислюють вміст кальцію і магнію (суми), фактично загальну твердість води (Т_{заг}), за формулою:

$$T_{\text{заг}} = \frac{N_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{N_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{100} = N_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 10, \text{ мг-екв/л}$$

Знаючи загальну твердість води і знайшовши шляхом титрування соляною кислотою карбонатну твердість Т_{карб}, легко можна обчислити постійну твердість за формулою:

$$T_{\text{пост}} = T_{\text{заг}} - T_{\text{карб}}$$

Додаток
Умови титрування металів ЕДТА

№ п/п	Метали, що титруються	Засіб	Приклади	Застороги
1	а) Zn^{4+} , Bi^{3+} , інші багатозарядні метали; б) Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , інші двохзарядні метали; в) Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .	Створення кислого середовища; слабко кислого середовища; лужного середовища;		рН повинно бути таким. Щоб не випадав гідроксид металу. Індикатор не повинен утворювати з металом дуже сильного комплексу (див. рівняння)
2	Р.з.е та л.з.е. In^{3+} , р.з.е., Pb^{2+} Zn^{2+} , Cd^{2+}	Застосування маскуючих засобів; $Hg^{2+} + I^-$	Зв'язування Al^{3+} і Ti^{3+} з пірокатехіном; зв'язування Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , CN^-	
3	Zn^{2+} , Cd^{2+}		Фазове розділення; титрування суми, а потім переведення Cd в осад;	

	Ca^{2+} , Mg^{2+}		Диетилдитіокарбамінат; Осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2$ із суміші.	
--	-------------------------------------	--	---	--