Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра аналитической химии

В.М.Иванов

ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Москва - 1979

Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет

Кафедра аналитической химии

Утверждено учебно-методической
комиссией кафедры аналитической
химии

В.М.Иванов

ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

(Методические разработки
для студентов II курса Химического факультета)

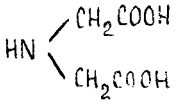
Ответственный редактор
академик И.П.Алимарин

Москва - 1979

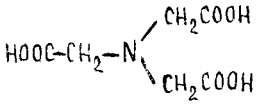
Методические разработки рекомендуются студентам II курса Химического факультета, выполняющим практические работы по количественному анализу и сдающим коллоквиум по хелатометрии. На примере одного из наиболее распространенных и широко используемых в аналитической химии реагента - этилендиаминтетрауксусной кислоты рассмотрены свойства реагентов и их комплексов, селективность реагентов, применение на практике. Для интересующихся более глубоко вопросами использования аминополикарбоновых кислот приведен список рекомендуемой литературы.

В в е д е н и е

Весной 1945 года на заседании Швейцарского химического общества цюрихский профессор Герольд Шварценбах сделал сообщение, в котором показал, что катионы металлов, рассматриваемые как кислоты Льюиса, можно титровать растворами щелочных солей нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот, анионы которых выступают в роли оснований. Конечную точку титрования можно устанавливать по изменению pH. Эти кислоты Г. Шварценбах назвал комплексонами и отнес к ним группу аминокислот (альфа-аминокислот), имеющих еще хотя бы одну метиленкарбоксильную группу, связанную с азотом (иминодиуксусная кислота, I , нитрилотриуксусная кислота, II) :

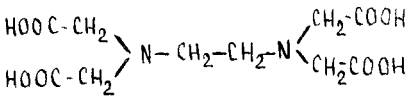


I

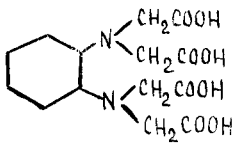


II

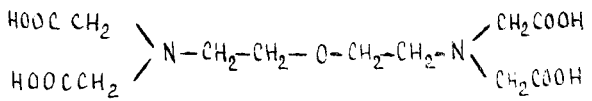
К комплексонам относят также ряд кислот - производных от алифатических и циклических диаминов и от эфиров диаминов (этилендиаминтетрауксусная кислота, III ; 1,2-диаминциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, IV ; бис-2-аминоэтиловый эфир N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, V) :



III



IV



V

Хотя о применении некоторых из этих соединений в технике, например, для смягчения воды, упоминалось уже в 1936-37 годах, начало применению комплексонов как аналитических органических реагентов положили Г.Шварценбах с сотрудниками. Они выяснили особенности образования комплексных соединений с различными комплексонами, определили константы диссоциации реагентов и константы устойчивости комплексонатов большинства катионов, изучили кинетику образования и диссоциации комплексонатов, исследовали зависимость между строением и комплексообразующей способностью комплексонов. 1945 год считают началом открытия комплексонометрического титрования, в январе 1948 года впервые описано применение эриохромового черного Т в качестве комплексонометрического индикатора при определении жесткости воды; начиная с 1950 года комплексонометрическое титрование как метод определения жёсткости воды получил международное признание.

Интересно проследить рост числа публикаций по применению комплексонов в химическом анализе (по неполным данным из библиографии в книге Г.Шварценбах, Г.Флашка. Комплексонометрическое титрование. М., "Химия", 1970).

Год	Число публикаций	Год	Число публикаций	Год	Число публикаций
1945	3	1951	21	1957	141
1946	2	1952	50	1958	118
1947	5	1953	62	1959	151
1948	7	1954	104	1960	198
1949	7	1955	118	1961	186
1950	11	1956	126	1962	157

Никакому другому классу органических реагентов не посвящено так много монографий, как комплексонам.

В настоящее время известно более 200 комплексонов, число их непрерывно увеличивается. Помимо названных выше получены полистетраполиаминкарбоновые кислоты; комплексоны алициклического ряда; комплексоны, содержащие в углеводородной цепи алифатических или циклических радикалов гетероциклические атомы - кислород, азот,

серу; комплексоны,содержащие различные функциональные группы, способные к комплексообразованию (-NH_2,-SH , -OH, -COOH,PO_3H_2-, -AsO_3H_2,-SO_3H) ; комплексоны,содержащие алкилфосфоновые группы; комплексоны,содержащие сопряженные системы двойных связей ; флуоресцирующие комплексоны; поликомплексоны и т.д. Столь же разнообразны и области применения комплексонов.

В настоящих разработках обсуждены основные свойства этилендиаминтетраацетатов различных ионов и показано использование этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее солей в аналитической химии.

Особое внимание уделено успехам применения этилендиаминтетрауксусной кислоты в хелатометрическом титровании.Эти успехи настолько значительны,что комплексоны выделили в особую область хелатометрического титрования - комплексонометрическое титрование.

Теоретическая часть

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Как никакой другой комплексон, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль имеют много синонимов, предложенных различными странами и фирмами – комплексон II, ЭДТК, трилон Б, версен, ЕДТА, ЭНТА, хелатон 2, секвестрен, титриплекс II, enta acid, секвестрол II, нарванайд и др. В отечественной литературе раньше широко использовали для динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты термин трилон Б. По предложению Е.Б.Сендела и Т.С.Уэста международный союз по чистой и прикладной химии – ИЮПАК [Pure & Applied Chemistry, 18, 429 (1969)] рекомендовали использовать название ЭДТА [Ж. аналит. химии, 28, 194 (1973)].

ЭДТА – белый кристаллический порошок, практически нерастворимый в абсолютном этаноле, ацетоне, эфире, бензоле, растворимый в горячем формамиде и в минеральных кислотах при концентрации последних > 5%. Произведение растворимости ЭДТА в воде очень мало : ПР=7,4.10^{-26} (20°С) и 3,5.10^{-26} (16°); растворимость кислоты и ее солей мало зависит от температуры. Однако при переходе от ЭДТА к ее натриевым солям растворимость последних сильно возрастает (табл. I).

Таблица I

Растворимость ЭДТА и ее натриевых солей в воде при различной температуре (граммов вещества, растворенных в 100 мл раствора)

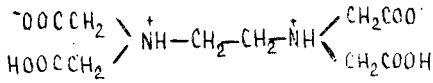
Вещество	22°С	40°С	80°С
$H_4У$	0,2	0,2	0,5
$NaH_3У$	1,4	1,4	2,1
$Na_2H_2У$	10,8	13,7	23,6
$Na_3HУ$	46,5	46,5	46,5
$Na_4У$	60	59	61

Хотя растворимость динатриевой соли не очень велика (можно приготовить примерно 0,3 М раствор при 22°С), ее используют чаще, чем кислоту и другие натриевые соли. Это объясняется возможностью получения очень чистого вещества строго стехиометрического состава.

ЭДТА является шестиосновной кислотой, характеризуемой следующими константами (μ =0,I ; t=20°C) :

Уравнение диссоциации	pK_n
$H_6Y^{2+} \rightleftarrows H_5Y^{+} + H^{+}$	pK_I= 0,8I
$H_5Y^{+} \rightleftarrows H_4Y + H^{+}$	pK_2= I,48
$H_4Y \rightleftarrows H_3Y^{-} + H^{+}$	pK_3= 2,00
$H_3Y^{-} \rightleftarrows H_2Y^{2-} + H^{+}$	pK_4= 2,67
$H_2Y^{2-} \rightleftarrows HY^{3-} + H^{+}$	pK_5= 6,I6
$HY^{3-} \rightleftarrows Y^{4-} + H^{+}$	pK_6=I0,26

При переходе от сильнокислой среды (≥ 2 М HCI) к слабокислой, нейтральной и щелочной в растворах происходят следующие изменения. При pH ≤ 0 в растворе существует катионокислота H_6Y^{2+}, в которой атомы азота протонированы, а карбоксильные группы не диссоциированы. При pH 0–I,5 отщепляются ионы водорода от протонированных атомов азота. Поскольку молекула была симметрична, этот отрыв происходит почти одновременно и характеризуется константами pK_I и pK_2. Поскольку атомы азота обладают основными свойствами, а карбоксильная группа – кислотными свойствами, электронейтральная молекула H_4Y в растворе практически не существует: она превращается в биполярную структуру (бетаиновую), что подтверждено методом инфракрасной спектроскопии.



Следующие два протона от карбоксильных групп из-за симметричности бетаиновой структуры реагента отщепляются практически одновременно и процесс характеризуют константы pK_3 и pK_4. Последними отщепляются протоны у иминогрупп, причем этот процесс идет неодно-

временно: из-за отщепления первого протона от иминогруппы (pK_5) молекула становится несимметричной, атомы азота влияют друг на друга и поэтому последний протон отщепляется в слабощелочной среде (pH 9-II). Только при pH ≥ II в растворе существует этилендиаминтетраацетат-анион Y^{4-}.

Область существования различных форм ЭДТА показана на рис.I.

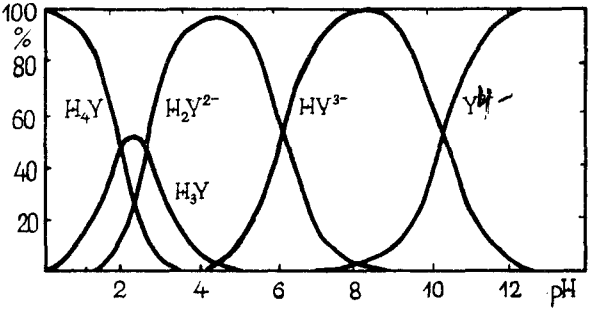
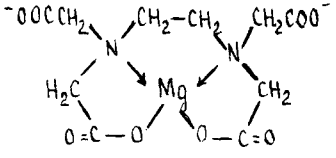
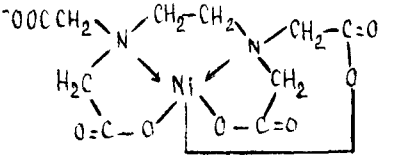


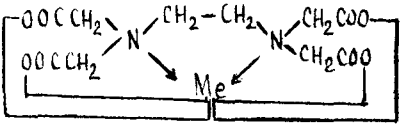
Рис.I Образование различных форм ЭДТА в зависимости от pH

СВОЙСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ

Комплексным соединениям двух- и трехвалентных катионов с ЭДТА приписывают природу хелатов. Обычно ЭДТА выступает как шестидентатный лиганд, однако, известны комплексонаты, где он является четырехдентатным (Mg^{2+}, щелочноземельные элементы) и пентадентатным (Ni^{2+}) лигандом.







Обычно образуются октаэдрические комплексы.

Как показано выше, в зависимости от кислотности раствора в нем могут присутствовать различные ионные формы ЭДТА – от H_6Y^{2+} до Y^{4-}. Ионы металла в отсутствие ЭДТА также могут находиться в растворе в различных ионных формах: в виде простых ионов Me^{n+}, гидролизованных $Me(OH)_x^{n-x}$, гидратированных $Me(H_2O)_x^{n+}$ или в виде комплексных ионов с какими-либо иными лигандами. Различают несколько типов комплексонатов: протонированные, нормальные, гидроксокомплексонаты и смешанные комплексонаты.

Если в ЭДТА при комплексообразовании с ионами металла замещены не все протоны, комплекс называют протонированным, или водородным. Устойчивость протонированных комплексонатов, за небольшими исключениями, настолько мала, что их почти не используют в химическом анализе. Для примера ниже приведены константы устойчивости протонированных и нормальных комплексонатов (табл.2).

Таблица 2

Константы устойчивости протонированных и нормальных этилендиаминтетраацетатов

Комплексонат $MeHY^{n-3}$	$\lg \beta$	Комплексонат MeY^{n-4}	$\lg \beta$
$AgHY^{2-}$	3,I	AgY^{3-}	7,3
$MgHY^{-}$	2,3	MgY^{2-}	8,7
AlHY	8,4	AlY^{-}	I6,I
$CaHY^{-}$	3,5	CaY^{2-}	I0,7
FeHY	I6,2	FeY^{-}	25,I
$CuHY^{-}$	II,5	CuY^{2-}	I8,8
$FeHY^{-}$	6,9	FeY^{2-}	I4,3

Если в комплекс входит анион Y^{4-}, то такой этилендиаминтетраацетат называют нормальным или средним. Для большинства ионов металлов получены и количественно охарактеризованы нормальные этилендиаминтетраацетаты (см. Приложение, табл. I).

Гидроксокомплексонаты – разновидность смешанных комплексонатов типа MeXY, где X – OH (гидроксокомплексонаты) или X – Cl, Br,

SCN (смешанные комплексонаты). Они отличаются по окраске от нормальных комплексонатов (для окрашенных комплексов) и по устойчивости:

FeY^-	$FeOHY^{2-}$
светло-желтый	темно-желтый
CrY^-	$CrOHY^{2-}$
фиолетовый	синий
MnY^-	$MnOHY^{2-}$
фиолетовый	желтый

Гидроксокомплексонат железа	$\lg \beta$
$Fe(OH)_2Y^{4-}$	9,1
$FeOHY^{3-}$	9,8
$FeOHY^{2-}$	7,5
$Fe(OH)_2Y^{3-}$	9,4
$Fe(OH)_3Y^{4-}$	12,3

ПРИМЕНЕНИЕ ЭДТА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Качественный анализ

ЭДТА применяют в качественном анализе, в основном, как маскирующий реагент при обнаружении ионов обычно используемыми неорганическими и органическими реагентами. Вследствие образования различных по устойчивости этилендиаминтетраацетатов существенно повышается селективность некоторых реагентов.

Например, дитизон является реагентом группового действия, взаимодействующим с 15–20 ионами. В присутствии ЭДТА с дитизоном взаимодействуют только ртуть (II) и серебро (I). Специфическими в присутствии ЭДТА становятся реакции на Ag (I) с дифенилкарбазидом, на Cu (II) и Bi (III) с диэтилдитиокарбаминатом натрия, на V (V) с кверцетином, на Be (II) с морином, на Ba (II) с кроконовой кислотой и т.д. В присутствии ЭДТА аммиаком осаждаются только ио-

нн Sn (IУ), Sb(Ш), U(УI),Be(П) и Ti (IУ).Этилендиаминтетраацетаты ряда переходных металлов окрашены,поэтому ЭДТА можно применять как реагент для обнаружения этих ионов : Fe(Ш),Co(П), Ni (П), Cu (П).

Количественный анализ

ЭДТА,как и большинство других комплексонов,широко применяют в качестве маскирующего вещества в:

а)гравиметрии (осаждение неорганическими и органическими реагентами – аммиаком,сероводородом,тиоацетамидом,иодидом,оксалатом,сульфатом,меркаптобензотиазолом,тетрафенилборатом,8-оксихинолином и др.);

б)титриметрии при определении методами кислотно-основного , окислительно-восстановительного и осадительного титрований;

в)в физико-химических методах анализа (фотометрия,полярография);

г)в хроматографии и ионофорезе.

В качестве реагента ЭДТА применяют в фотометрии и титриметрии.Последний метод получил широкое распространение в анализе.Ему посвящена вся последующая часть пособия.

Комплексонометрическое титрование

Всякая реакция,используемая в титриметрии,должна удовлетворять следующим основным требованиям:

I. – должна быть стехиометричной,

П – протекать до конца,

Ш – быть быстрой,

IУ – конец реакции должен четко устанавливаться.

Посмотрим,насколько эти требования удовлетворяются при использовании в качестве титранта ЭДТА.

I.Несмотря на многообразие форм существования ЭДТА в растворе в большинстве случаев образуются комплексонаты с соотношением компонентов I:I, исключение составляют этилендиаминтетраацетаты Mo(У) и W (У),в которых соотношение Me(У):ЭДТА=2:I. Отсутствие ступенчатого комплексообразования является огромным преимущест -

вом комплексов перед другими титрантами, используемыми в комплексиметрии. ЭДТА очень легко получить в химически чистом виде, строго отвечающем химической формуле. Поэтому ЭДТА и ее динатриевую соль можно использовать в качестве стандарта I-го рода. Растворы, хранящиеся в полиэтиленовой посуде, сохраняют концентрацию постоянной очень длительное время.

П. Ранее этилендиаминтетраацетаты были количественно охарактеризованы константой устойчивости. На практике при титровании раствором ЭДТА обычно прибавляют дополнительный комплексующий агент (комплексант) для предотвращения выпадения тяжелых металлов в виде гидроксидов или основных солей. Концентрация дополнительного комплексанта обычно значительно выше концентрации ионов определяемого металла, и в растворе содержится буферная смесь с достаточной буферной емкостью. Поэтому можно считать неизменной величину pH раствора при титровании. В связи с этим удобнее пользоваться условными константами устойчивости:

$$\beta'_{MeY} = \beta^{c}_{MeY} \cdot \alpha_{Me} \cdot \alpha_{Y}$$

где α_Y – коэффициент побочной реакции аниона Y^{4-} с протонами, $\alpha_Y = [Y] : C_Y$

α_{Me} – коэффициент побочной реакции иона металла с комплексантом, $\alpha_{Me} = [Me] : C_{Me}$

Таким образом, α_Y – функция pH, а α_{Me} – функция природы и концентрации дополнительного комплексанта (R):

$$\alpha_Y = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6}{[H^+]^6 + [H^+]^5 \cdot K_1 + [H^+]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 + \ldots + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6}$$

$$\frac{1}{\alpha_{Me}} = \sum_{i=0}^{i=n} K_i [R]^i$$

Величины $\lg \alpha_Y$ для аниона Y^{4-} и констант устойчивости аммиакатов некоторых элементов приведены в приложении.

Учитывая побочные реакции по определяемому катиону и по аниону Y^{4-}, можно записать связь термодинамической и условной констант устойчивости этилендиаминтетраацетатов:

$$\lg \beta'_{MeY} = \lg \beta^{T}_{MeY} + \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{Me} + \lg f$$

Используя коэффициенты побочных реакций, можно вычислить условные константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов при различных величинах pH (см. Приложение, табл. 4).

При начальной концентрации определяемого иона 10^{-2}М и ошибке титрования 0,1% имеем:

$$\beta'_{MeY} = \frac{[MeY]}{[Me][Y]} = \frac{C_{Me} - [Me]}{[Me]^2} = \frac{10^{-2} - 10^{-5}}{(10^{-5})^2} = 10^8$$

Это – одно из условий комплексонометрического титрования : можно начинать титровать только с той величины pH (и выше ее), при которой $\lg \beta'_{MeY} \geq 8$. Величина pH минимального для титрования 10^{-2} и 10^{-3}М растворов различных катионов приведены в табл. 3 .

Таблица 3

Величины $pH_{мин}$ при титровании 10^{-2} и 10^{-3} М растворов

Ион	$pH_{мин}$		Ион	$pH_{мин}$	
	10^{-2}М	10^{-3}М		10^{-2}М	10^{-3}М
Mg(II)	9,8	-	Ni(II)	2,9	3,3
Ca(II)	7,5	8,5	Cu(II)	2,9	3,3
Mn(II)	5,2	5,7	Hg(II)	I,9	2,2
AL(III)	4,I	4,6	Th(IY)	I,5	I,8
Co(II)	4,0	4,5	Cr(III)	I,4	I,6
Cd(II)	3,9	4,5	Fe(III)	I,2	I,4
Zn(II)	3,9	4,5	Bi(III)	0,6	0,8
Pb(II)	3,3	3,7	Zr(IY)	0,3	0,5

Ш. Скорость образования комплексоната зависит не от термодинамической константы его устойчивости, характеризующей принципиально возможность комплексонометрического титрования, а от ионного состояния определяемого иона и строения его электронной оболочки. Даже в отсутствие посторонних комплексантов взаимодействие акво-ионов с ЭДТА может протекать очень медленно, если акво-ионы кинетически инертны. С помощью метода ядерного магнитного резонанса были измерены полупериоды обмена ($\tau_{1/2}$) воды, имеющей меченый атом

^{17}O в гексааквокомплексах различных ионов:

$$Me(H_2O)_6^{n+} + 6\,H_2O^* \rightleftarrows Me(H_2O^*)_6^{n+} + 6\,H_2O$$

Ион	$\tau_{1/2}$, сек	Ион	$\tau_{1/2}$, сек
Al^{3+}	7,5	Mg^{2+}	10^{-5}
Ga^{3+}	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	Mn^{2+}	$3 \cdot 10^{-8}$
Ti^{3+}	$1 \cdot 10^{-5}$	Cr^{3+}	50 час
Fe^{3+}	$5 \cdot 10^{-5}$	Co^{3+}	28 час

Следовательно, для ряда металлов, образующих инертные акво - комплексы, казалось невозможным комплексонометрическое титрование. В связи с этим различают несколько способов комплексонометрического титрования.

Способы комплексонометрического титрования

I. Прямое титрование. Создают оптимальную кислотность в аликвотной части анализируемого раствора введением буферного раствора, вводят индикатор и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора. Конечную точку титрования можно наблюдать и физико - химическими методами (потенциометрически - по изменению pH или потенциала; спектрофотометрически - по изменению светопоглощения; кондуктометрически, полярографически и т.д.).

Способ применяют, в основном, для определения двухвалентных катионов: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и т.д.

Количество определяемого иона вычисляют по формуле:

$$P_{Me} = \frac{M \cdot V \cdot V_к \cdot Э}{V_I \cdot 1000},$$

где M и V - соответственно молярность и объем раствора ЭДТА,

V_1 - объем раствора, взятого на анализ,

Э - молекулярная масса или эквивалент определяемого иона или соединения,

$V_к$ - объем колбы, из которой отбирали аликвотную часть.

2. Обратное титрование. При его использовании создают оптимальную кислотность в анализируемом растворе, вводят в избытке определенный объем титрованного раствора ЭДТА, нагревают, вводят индикатор и оттитровывают избыток ЭДТА каким-либо стандартным раствором определяемого иона или иона другого металла, взаимодействующего с металлоиндикатором. Этот способ можно применять для определения практически всех ионов металлов.

Обратное титрование менее точно по сравнению с прямым, так как при стандартизации растворов ЭДТА и раствора, применяемого для титрования его избытка, могут быть ошибки. При выборе ионов металла для обратного титрования следует принимать во внимание, что величины условных констант устойчивости определяемого (Me_1) и применяемого для титрования избытка ЭДТА иона (Me_2) должны различаться хотя бы на 7 порядков:

$$lg\ \beta'_{Me_1Y} - lg\ \beta'_{Me_2Y} \geqslant 7$$

3. Вытеснительное титрование. В этом способе к анализируемому раствору с определенной величиной pH прибавляют в избытке фиксированный объем стандартного раствора комплексоната какого-либо иона, менее устойчивого по сравнению с комплексонатом определяемого иона. При этом протекает реакция:

$$Me_1^{n+} + MeY^{2-} \rightleftarrows Me_1Y^{n-4} + Me^{n+}$$

Выделяющиеся ионы металла в количестве, эквивалентном количеству ионов определяемого металла, определяют прямым титрованием раствором ЭДТА в присутствии подходящего металлоиндикатора.

Химическая промышленность выпускает в химически чистом виде этилендиаминтетраацетаты ряда металлов, которые можно использовать в качестве стандартов I-го рода в вытеснительном титровании.

Метод обычно применяют для определения ионов, не имеющих собственных металлоиндикаторов. Количество определяемого иона находят по формуле, приведенной в пункте "1".

4. Косвенное титрование. В этом способе реакции комплексообразования сочетают с реакциями осаждения или тоже с реакциями комплексообразования. Метод применяют для определения элементов, не образующих собственных устойчивых комплексонатов. При определении анионов, например, их осаждают избытком стандартного раствора како-

го-либо металла, осадок отделяют и в фильтрате определяют комплексонометрически избыток ионов металла, не осадившихся определяемым анионом:

$$S^{2-} + Cu^{2+} \rightleftarrows CuS$$
$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftarrows PbSO_4$$

Иногда отделяют осадок, растворяют его в кислоте и количество определяемого иона находят по количеству другого иона, определяемого комплексонометрически и входящего в осадок в строго стехиометрических количествах с определяемым ионом:

$$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightleftarrows K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2Na^+$$
$$Na^+ + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COO^- + 6H_2O \rightleftarrows NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$$
$$PO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} \rightleftarrows MgNH_4PO_4$$

При сочетании двух реакций комплексообразования раствор одного из определяемых ионов должен быть стандартизован, например, раствор $[Ni(CN)_4]^{2-}$, который применяют для определения элементов, образующих устойчивые цианидные комплексы – Ag (I), Au (III), Pd (II):

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + Au(III) \rightleftarrows Ni^{2+} + [Au(CN)_4]^-$$

Выделяющиеся ионы никеля в количестве, эквивалентном количеству определяемого иона, титруют комплексонометрически.

Способ можно применять и для определения анионов. Например, при определении CN^- в аммиачный анализируемый раствор вводят в избытке $NiSO_4$ и избыток Ni^{2+} титруют раствором ЭДТА в присутствии мурексида. Аммиачный раствор $[Ni(CN)_4]^{2-}$ количественно взаимодействует с галогенидами серебра, в связи с чем данным способом можно определять не только ионы серебра(I), но и хлорид-, бромид-, иодид- и роданид-ионы.

IУ. Установление конечной точки титрования. В комплексонометрическом титровании конечную точку титрования устанавливают с помощью кислотно-основных, окислительно-восстановительных и металлоиндикаторов или физико-химическими методами. Металлоиндикаторами или рМе-индикаторами называют соединения, образующие с ионами металлов окрашенные комплексы, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. В отличие от рН-индикаторов, рМе-индикаторы образуют с ионами металлов комплексные соединения. В конечной точке

титрования цвет раствора изменяется и он приобретает окраску, присущую самому индикатору. К рМе-индикаторам предъявляется ряд требований:

I. рМе-индикаторы должны образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые соединения, однако, уступающие по устойчивости комплексонатам этих же ионов:

$$pC^{o} + 2 \leq \lg \beta'_{MeX} \leq \lg \beta'_{MeY} - 2$$

где C^{o} – начальная концентрация определяемого иона,

β'_{MeX} – условная константа устойчивости комплекса определяемого иона с металлоиндикатором,

β'_{MeY} – условная константа устойчивости комплексоната определяемого иона.

При $C^{o}=10^{-2}$ М и $\lg \beta'_{MeY} \geq 8$:

$$4 \leq \lg \beta'_{MeX} \leq 6$$

Ниже сопоставлены для примера условные константы устойчивости комплексов кальция, магния и цинка с ЭДТА и эриохромовым черным Т (табл.4).

Таблица 4

Условные константы устойчивости комплексов с ЭДТА и эриохромовым черным Т ($\lg \beta_n$)

pH	$CaInd^-$	CaY^{2-}	$MgInd^-$	MgY^{2-}	$ZnInd^-$	ZnY^{2-}
7	0,85	6,0	2,45	5,4	8,4	I3,2
8	I,85	8,4	3,45	6,4	9,4	I4,I
9	2,85	9,4	4,45	7,4	I0,4	I3,9
I0	3,84	I0,3	5,44	8,0	II,4	I2,8
II	4,74	I0,6	6,34	6,8	I2,3	II,I
I2	5,27	I0,6	6,87	5,2	–	–

Судя по константе устойчивости комплексоната, кальций можно титровать уже при pH 8, однако, при этом очень неустойчиво соединение кальция с эриохромовым черным Т, поэтому в присутствии данного индикатора кальций титруют только при pH ≥ I0. Условная константа устойчивости комплекса магния с эриохромовым черным Т достигает необходимой величины уже при pH 9, однако, при этом не-

достаточна устойчивость комплексоната магния, поэтому его можно титровать в присутствии эриохромового черного Т тоже только при pH ⩾ I0. Цинк титруют при pH ⩾ 5 , когда полностью удовлетворяется отмеченное выше условие.

2. Индикатор и комплекс его с определяемым ионом должны находиться в истинном растворе. Для повышения растворимости реагента и комплекса обычно вводят смешивающийся с водой органический растворитель.

3. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

4. Комплекс металла с индикатором должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться от действия ЭДТА. Этому требованию удовлетворяют далеко не все индикаторы; на время изменения окраски влияют состав буферного раствора (табл.5) и посторонние вещества в растворе (табл.6).

Таблица 5

Полупериод изменения окраски раствора при определении меди в присутствии I-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН)*

Буферный раствор	pH	$\tau_{1/2}$, сек
2-(N-морфолино)-этансульфокислота, 0,05 М	3,5	5
	4,5	8
	5.5	I4
	6,0	I4
	6,5	I8
Триэтаноламин, 0,I М	6,0	I4
Ацетат натрия, 0,I М	4,2	8
	5,I	23
	5,5	29
Уротропин, 0,I М	5,5	I4

* С данным индикатором можно определять медь при pH ⩾ 3 .

Считается, что в комплексонометрии можно применять индикаторы, для которых $\tau_{1/2} \leq$ I0 сек.

5. Индикаторы должны давать чувствительную и селективную реакцию с ионами металлов. Поэтому различают индикаторы селектив -

ные, взаимодействующие с небольшим числом катионов, и универсальные, то есть взаимодействующие со многими катионами. Число селективных индикаторов очень мало (табл.7).

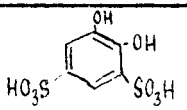
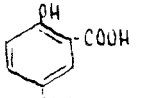
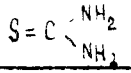
Таблица 6

Влияние различных реагентов на $\tau_{1/2}$ в системе медь(II)-ПАН + ЭДТА

Реагент и его концентрация, М	$\tau_{1/2}$, сек
1,10-фенантролин, 10^{-6}	2
2,2-дипиридил, 10^{-6}	2
Батофенантролин, 10^{-6}	2
8-оксихинолин, 10^{-6}	3
Диэтилдитиокарбаминат, 10^{-6}	6
α-Пиколин, 2.10^{-2}	21
Пиридин, 2.10^{-2}	45
Этилендиамин, 10^{-3}	8
Иминодиуксусная кислота, 10^{-3}	2
Ацетилацетон, 10^{-3}	6
Глицин, 10^{-2}	8
В отсутствие реагента	14

Таблица 7

Селективные металлоиндикаторы

Реагент	Определяемый ион	pH
Тирон (тайрон) 	Fe(III)	2-3
Сульфосалициловая кислота 	Fe(III)	1-2
Роданид -NCS	Fe(III)	1-2
	Co(II)	5-7
Тиомочевина 	Bi(III)	1-2

Число универсальных индикаторов гораздо больше. Какой-либо четкой классификации металлоиндикаторов нет. А.Рингбом и Р.Пршибил делили индикаторы на три группы:

А – в нее входят реагенты, содержащие азогруппу (стильбазо арсеназо I, эриохромовый черный Т, I-(2-пиридилазо)-2-нафтол и др.),

Т – в нее входят производные трифенилметана (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, хромазурол S и др.),

П – в нее входят остальные индикаторы (ализариновый красный S, дитизон, мурексид и др.).

Некоторые металлоиндикаторы и условия их применения приведены в приложении.

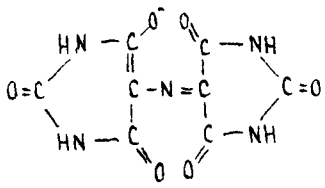
Иногда в качестве металлоиндикатора применяют комплексонат какого-либо иона в смеси с металлоиндикатором. При введении определяемого иона происходит реакция (в случае применения реагента ПАН):

$$Me^{2+} + CuY^{2-} + ПАН \rightleftarrows MeY^{2-} + Cu(ПАН)^{+} + H^{+}$$

Комплекс меди с ПАН окрашен в интенсивно фиолетовый цвет, комплексонат меди голубого цвета, сам индикатор ПАН – оранжевого цвета. При прямом титровании окраска раствора изменяется в конечной точке титрования из фиолетовой в желто-оранжевую. При обратном титровании растворами солей меди (II) окраска в конечной точке титрования изменяется из зеленоватой (наложение окрасок комплексоната меди и ПАН) в фиолетовую, это изменение очень контрастно и легко различимо даже при искусственном свете.

Некоторые свойства наиболее часто используемых индикаторов и их комплексов приведены ниже.

Мурексид (H_5R). Аммонийная соль пурпуровой кислоты; 5,5′-нитрилодибарбитуровая кислота, аммонийная соль:



$pK_1 \sim 0$,

$pK_2 = 9{,}2$,

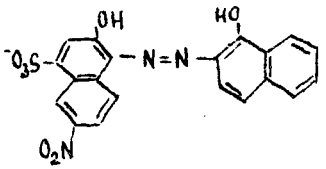
$pK_3 = 10{,}9$.

Комплекс	CaH_4R^+	CaH_3R	CaH_2R^-	ZnH_4R^+	CdH_4R^+	NiH_2R^-
$\lg \beta_n$	2,6	3,6	5,0	3,I	4,2	II,3

В кислых и нейтральных растворах (pH < 8) индикатор окрашен в красно-фиолетовый цвет, при pH > 9 – в фиолетовый, при pH > II – в синий цвет. Изменение цвета в конечной точке титрования зависит от определяемого иона и от pH титрования.

Приготовление индикатора. Обычно применяют индикатор в твердом состоянии в виде растертой массы, состоящей из I г мурексида и I00 г хлорида натрия. Для титрования берут 20–30 мг смеси. Смесь устойчива неограниченное время.

Эриохромовый черный Т (H_2R^-, натриевая соль I-(I'-окси-2'-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоты):



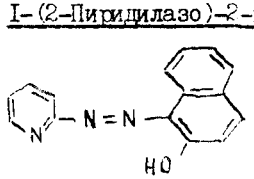
pK_1=3,9 ,
pK_2=6,4 ,
pK_3=II,5.

Комплекс	MgR^-	CaR^-	BaR^-	MnR^-	MnR_2^{4-}	ZnR^-	ZnR_2^{4-}
$\lg \beta_n$	7,0	5,4	3,0	9,6	60,0	I2,9	I7,6

В кислых растворах (pH < 6) растворы окрашены в винно-красный цвет, при pH 7–II – в синий, при pH > II,5 – в желто-оранжевый. При титровании окраска раствора изменяется из винно-красной в васильковую или синюю.

Приготовление индикатора. Водные растворы индикатора устойчивы несколько дней. Обычно используют сухую смесь индикатора с хлоридом натрия в отношениях I:I00 до I:400. Для титрования берут 20–30 мг смеси.

I-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (HR, ПАН). pK_{OH}=I2,3, pK_{NH}~ 2 (в 50%-ном диоксане);
pK_{OH}=I2,2, pK_{NH}=I,9 (в 20%-ном диоксане).

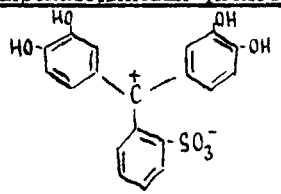


Комплекс	NiR^+	NiR_2	CoR^+	ZnR^+	CuR^+
$\lg \beta_n$	I2,7	25,3	I2	II,2	I6
Комплекс	MnR^+	MnR_2	ZnR_2	TlR	
$\lg \beta_n$	8,5	I6,4	2I,7	2,3	

В широком интервале pH I–II растворы индикатора окрашены в желто-оранжевый цвет, при pH > I2 – в малиновый цвет. При титровании окраска изменяется из красной в желтую (Zn , Cd , Mn , In), из фиолетовой в желтую (Tl , V), из фиолетовой в желтовато-зеленую (Cu).

Приготовление индикатора. Растворяют 0,I г реагента в I00 мл этанола. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Пирокатехиновый фиолетовый (H_4R) (3,3′,4′-триоксифуксон-2″-сульфокислота): $pK_1 = 0,2$, $pK_2 = 7,8$, $pK_3 = 9,8$, $pK_4 = II,7$.

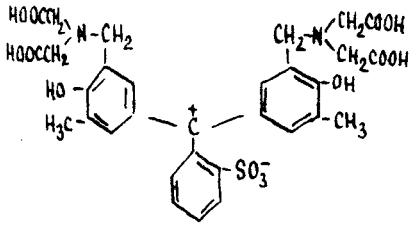


Комплекс	BiR^-	ThR	GaR^-	ZrR	CdR^{2-}	CoR^{2-}	CuR_2^{6-}
$\lg \beta_n$	27,I	23,4	22,2	27,4	8,I	9,0	I6,5
Комплекс	MgR^{2-}	MnR^{2-}	NiR^{2-}	PbR_2^{6-}	ZnR^{2-}	AlR^-	InR^-
$\lg \beta_n$	4,4	7,I	9,4	I3,3	I0,4	I9,3	I8,I

В кислых растворах реагент окрашен в желтый цвет, в щелочных – от фиолетового до красно-фиолетового.

Приготовление индикатора. Растворяют 0,I г индикатора в этаноле и разбавляют этанолом до I00 мл. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Ксиленоловый оранжевый (H_6R, 3,3-бис-[N,N -ди(карбоксиметил) аминометил]-о-крезолсульфофталеин: $pK_1 = -1,2$, $pK_2 = 2,6$, $pK_3 = 3,2$, $pK_4 = 6,4$, $pK_5 = 10,5$, $pK_6 = 12,3$.



Комплекс	BiR	HfR	FeR	NbR	NiR	TlR	ThR_2	HfR_2
$\lg \beta_n$	5,5	6,5	5,7	6,7	4,8	4,9	59,8	69,1

В кислых растворах реагент окрашен в лимонно-желтый цвет, в щелочных - в красно-фиолетовый. При титровании изменение окраски в конечной точке титрования из красной или фиолетово-красной в лимонно-желтую очень контрастно; по контрастности изменения окраски реагент превосходит все другие индикаторы.

Приготовление индикатора. Растворяют 0,1 г индикатора в небольшом количестве воды, содержащей несколько капель 1 М раствора NaOH, и разбавляют водой до 100 мл. Раствор устойчив в течение нескольких недель.

Кривые комплексонометрического титрования

Обычно такую кривую строят по аналогии с кривой кислотно-основного титрования: по оси абсцисс откладывают количество титранта, выраженное в долях его стехиометрического количества по отношению к определяемому иону ($\mathcal{X}$), а по оси ординат - концентрацию неоттитрованного количества определяемого иона в единицах pC_{Me}. Величина скачка зависит от условной константы устойчивости, от pH раствора, концентрации буферного раствора или дополнительных комплексующих веществ и от концентрации определяемого иона. Как правило, начальная концентрация определяемого иона (C^o_{Me}) мала по сравнению с концентрацией буферного раствора и дополнительных комплексующих веществ, титрование проводят при определенной и примерно постоянной величине pH, поэтому коэффициенты побочных реакций для определяемого иона и условная константа устойчивости его комплексоната примерно постоянны.

а) До прибавления ЭДТА:

$$C_{Me} = C^{o}_{Me} \quad ,$$

б) до конечной точки титрования:

$$C_{Me} = C^{o}_{Me} \ (I - Y) \ ,$$

в) в точке эквивалентности:

$$C_{Me} = C^{o}_{y} = \sqrt{\frac{C^{o}_{Me}}{\beta_{MeY}}} \quad ,$$

г) за точкой эквивалентности:

$$C_{y} = C^{o}_{Me} \ (X - I) \ ; \ C_{Me} = \frac{I}{(X-I).\beta_{MeY}}$$

Вид кривых титрования зависит от определяемого иона и его способности к комплексообразованию с дополнительным комплексующим веществом, применяемым в качестве компонента буферной смеси (рис.2).

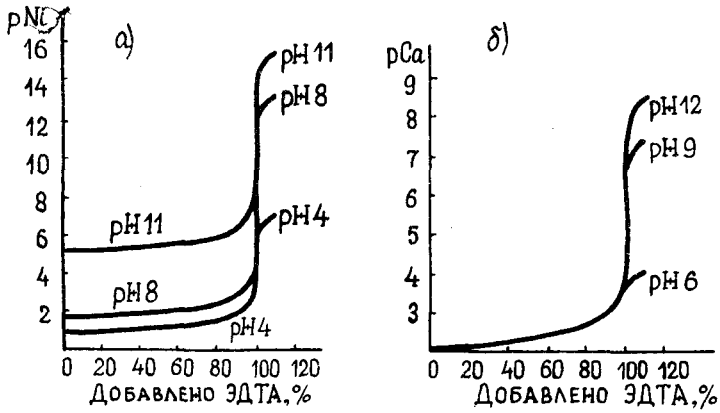


Рис.2 Кривые титрования никеля (а) и кальция (б) этилендиаминтетрауксусной кислотой

До точки эквивалентности при титровании никеля высота кривой не зависит от кислотности при pH 4–6, так как в этих условиях никель не взаимодействует с аммиаком, применяемым для создания pH . То же относится к кальцию. При pH ≥ 7 начинают образовываться аммиакаты никеля и устойчивость их возрастает с увеличением концентрации аммиака и с увеличением pH. За точкой эквивалентности скачок зависит от величины α_Y и константы устойчивости комплексоната оп-

ределяемого элемента : чем выше pH и больше величина β'_{Me} , тем больше скачок.

Ошибка титрования

Кислотность раствора, при которой проводят титрование, влияет на условные константы устойчивости комплексоната определяемого иона и его комплекса с металлоиндикатором.

Для комплекса

$$\beta'_{MeInd} = \frac{[MeInd]}{[Me]\cdot C_{Ind}} = \frac{\beta_{MeInd}}{\alpha_{HInd}}$$

Величины коэффициентов побочной реакции для некоторых металлоиндикаторов приведены в приложении (табл. 6), а условные константы устойчивости комплексов металлоиндикаторов – там же (табл. 7).

Из приведенного выше уравнения имеем:

$$\lg \beta'_{MeInd} = pMe + \lg \frac{[MeInd]}{C_{Ind}}$$

По этому уравнению вычисляют pMe в случае, если концентрация прибавленного индикатора меньше концентрации ионов определяемого металла. По величине pMe судят, что наступает раньше – точка эквивалентности или конечная точка титрования.

В точке эквивалентности

$$C_{Me} \cdot C_Y = \frac{C^o}{\beta'_{MeY}} ,$$

откуда можно найти C_{Me} в точке эквивалентности ; с другой стороны, концентрации ионов металла в конечной точке титрования можно найти по уравнению:

$$C_{Me} = C^o (I - X) + C_y .$$

Если конечная точка титрования наступает раньше точки эквивалентности, ошибка титрования будет отрицательной ; если конечная точка титрования наступает после точки эквивалентности, ошибка титрования будет положительной, и ее можно найти по уравнению:

$$X = \left(I - \frac{C_{Me}}{C^o} + \frac{I}{C_{Me}\cdot \beta'_{MeY}} \right) .100\% .$$

Ошибку титрования уменьшают применением высокочувствительных металлоиндикаторов ; в этом случае металлоиндикатор можно брать в малых количествах и будет выполняться соотношение:

$$C_{Ind} : C_{Me} \leq 10^{-2}$$

Индикаторы должны по возможности соответствовать всем требованиям, предъявляемым к металлоиндикаторам.

Селективность комплексонометрического титрования

Выше было показано, что ЭДТА является реагентом группового действия, так как образует устойчивые комплексонаты с очень многими ионами. Используя различные способы комплексонометрического титрования, можно определять практически все ионы. Селективность титрования повышают различными приемами, некоторые из которых рассмотрены ниже.

1. Титрование в кислой среде. На условные константы устойчивости комплексонатов сильно влияет кислотность среды. Зная константу устойчивости комплексоната и величину λ_Y , можно найти кислотность, при которой возможно комплексонометрическое титрование. Чем в более кислой среде можно титровать какой-либо ион, тем выше селективность титрования. Некоторые примеры приведены в табл. 8 .

В табл. 8 Приложения приведены величины pH, при которых условная константа устойчивости комплексоната имеет целочисленное значение. Если при выбранном pH титрования условные константы устойчивости двух комплексонатов различаются на 6 порядков и больше, элементы с меньшими константами устойчивости не будут мешать определению элементов с большими константами устойчивости. Можно последовательно определять несколько компонентов смеси, постепенно изменяя pH раствора и создавая благоприятные условия для образования комплексоната определяемого иона.

2. Разделение определяемого и сопутствующих ионов. Эти приемы весьма многочисленны, так как можно использовать осаждение, экстракцию, ионный обмен. Например, галлий отделяют от большинства ионов (Zn , Cd , Cu , Al , Ni , Mg , Mn , Ni , Co, Bi , Pb , Th) осаждением в сильнокислой среде диантипирилпропилметаном и его аналогами, осадок растворяют в воде и определяют галлий в присутствии ПАН (см.

Практическую часть). Метод очень селективен. Индий отделяют от Fe, Cu, As, Mo, Re, Zn, Cd, Se, Tl, Bi и Sb экстракцией его иодида диэтиловым эфиром, а после реэкстракции титруют при pH 2,3 – 2,5 в присутствии 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР). В присутствии диэтилдитиокарбамината, ЭДТА, цианида и иодида калия висмут можно отделить от Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, As, Te, Cu, Hg, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co и Ni экстракцией его карбамината, а затем определить комплексонометрическим в присутствии ПАР.

Таблица 8

Селективность комплексонометрического титрования при максимально допустимой кислотности с использованием в качестве металлоиндикаторов гетероциклических оксиазосоединений

Определяемый ион	Индикатор	pH	Не мешают определению
Cu (II)	ПАО	2,7	–
	ПАОХ	2,8	Щел.-зем., Mg, Al, Be
Al (III)	Cu-ПАН	3,0	Ca, Mg, Mn (II), Cr (III)
Ga (III)	5-Br-ПААК	I,8	Ag, Pb, Cd, Mg, Mn (II), Ca, Ba
Tl (III)	МАН-5S	0,5 М HNO_3	Mn (II), Cd, Zn, Pb, Mg, Al, Fe (III), Ni, U (VI), Sn (IV), Bi
Tl (III)	ПАР	I,7	Zn, Cd, Pb
	ПАН	I,8	Zn, Cd, Pb
	ПАОХ	I,8	Mn (II), Cd, Mg, Zn, Al
Bi (III)	ПАН	I,0	Щел.-зем., Pb, Cd, Zn, Mg, Al, In, Ga, Ag, Mn (II)
	МАН-5S	I,0	Щел.-зем., щел., Mg, Zn, Al, Cd, Mn (II), Cr (III), Pb, Be, U, РЗЭ, Hg
	ПАР	I,6	Zn, Cd, Sc, Y, РЗЭ, La, Mn (II)

Примечание: ПАО – 4-(2-пиридилазо)-орцин; ПАОХ – 7-(2-пиридилазо)-8-оксихинолин; 5-Br-ПААК – 5-(5-бром-2-пиридилазо)-2-моноэтиламино-4-метилфенол; МАН-5S – N-метиланабазин-(4'-азо-2)-I-нафтол-5-сульфокислота; щел.-зем. – щелочноземельные элементы; щел. – щелочные элементы.

3. Маскирование путем осаждения. Сопутствующий ион осаждают добавлением какого-либо осадителя, но осадок не отделяют от раствора, а титруют определяемый ион в присутствии осадка. Например, при определении кальция в присутствии магния последний маскируют в форме $Mg(OH)_2$, а кальций определяют с использованием мурексида в качестве металлоиндикатора. Используемый для осаждения магния едкий натр не должен содержать карбонатов. (См. практическую часть). При определении магния в присутствии кальция последний можно осадить в форме оксалата, а магний определить с использованием эриохромового черного Т в качестве индикатора.

4. Маскирование путем комплексообразования. Некоторые способы приведены в табл. 9 .

Таблица 9

Селективность комплексонометрического титрования в присутствии гетероциклических оксиазосоединений при маскировании сопутствующих ионов

Определяемый ион	Индикатор	Маскирующие вещества, pH	Не мешают определению
Zn(II), Cd(II)	ПАН	F^-, pH 5–6	Ca, Mg, Fe(III), Mn(II), Cu, Ni, Sn(IV), Ti (IV)
Ga(III)	ПАР	N-метилглицидитиокарбаминат, pH 2–3	In, Cd, Bi, Al, Ba, Ca
In(III)	ПАН	CN^-, pH 7–8	Щел.-зем., Al, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Mg, Fe(III)
Sn(IV)	Cu–ПАН	Винная кислота, pH 1,8–2,2	Ni, Pb, Cd, Mn(II)
Pb(II)	ПАР	Триэтаноламин, CN^-, тартрат, pH 10	Cu, Zn, Cd, Ni, Al, Fe, Sn(IV), Sb(III), Bi
Mo(V)	ПАН	Винная кислота, F^-, pH 4,5–5	Ti(IV), Nb, Ta, W, Th, Al, Ce(III), La, U(VI)

5. Маскирование путем окисления-восстановления. В этом приеме используют различие в константах устойчивости комплексонатов одного и того же элемента в двух степенях окисления.

Например, W(VI) и Mo(VI) образуют комплексонаты, не используемые в титриметрии из-за их малой устойчивости. Напротив, комплексонаты W(V) и Mo(V) очень устойчивы. Высокоселективные мето-

ды титриметрического определения вольфрама и молибдена основаны на титровании суммы всех компонентов объекта с предварительным восстановлением молибдена и вольфрама и на титровании всех компонентов, кроме молибдена и вольфрама, без их восстановления. Аналогичный прием можно использовать для определения таллия, поскольку комплексонат таллия (III) очень устойчив, а комплексонат таллия (I) неустойчив. Некоторые примеры приведены в практической части.

6. Кинетическое маскирование. Аквоионы хрома (III) чрезвычайно кинетически инертны. В их присутствии можно на холоду определить сопутствующие ионы, затем раствор в присутствии избытка ЭДТА нагреть и определить хром обратным титрованием. Комплексонаты никеля и алюминия также кинетически инертны. В их присутствии раствор, охлажденный до 5–10°С, подкисляют до pH 2, при этом многие комплексонаты разрушаются и выделившуюся ЭДТА оттитровывают раствором соли висмута в присутствии ксиленолового оранжевого. В такой же аликвотной части определяют все компоненты, включая алюминий и никель, обратным титрованием нагретых до 70° растворов, содержащих ЭДТА, раствором соли висмута в присутствии ксиленолового оранжевого.

7. Демаскирование. Если после образования комплексонатов к раствору прибавить какие-либо комплексанты, образующие более устойчивые комплексы с одним из ионов, то вытеснившуюся в эквивалентном этому иону количестве ЭДТА можно оттитровать и определить косвенно этот ион. Например, для тория избирательным маскирующим веществом может быть фторид; прием позволил определить торий в присутствии Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce(III), Co, Cr(III), Cu, Fe, La, Mg, Ni, Pb, Pr, Sm, U(VI), Zn. Уран (IV) титровали в присутствии Co, Ni и многих других ионов, маскируя уран фосфатом после титрования суммы элементов. Комплексные цианиды кадмия и цинка демаскируют формиатом, цианиды кобальта, меди, никеля и ртути (II) не разрушаются при этом.

8. Образование смешанолигандных соединений. Этилендиаминтетраацетаты титана(IV), ниобия(V), тантала (V) мало устойчивы. В присутствии перекиси водорода образуются смешанолигандные очень устойчивые соединения, которые используют для титриметрического определения титана, ниобия и тантала (см. Практическую часть).

Практическая часть

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ТИТРОВАНИИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Выше было показано, что ионное состояние ЭДТА сильно зависит от pH: чем более кислая среда, тем меньше в растворе реакционно-способной формы Y^{4-}. Поэтому в кислой среде можно определять только ионы, имеющие большую величину термодинамической константы устойчивости. Обычно это поливалентные катионы со степенью окисления +3 и выше. Этилендиаминтетраацетаты двухвалентных катионов в кислой среде практически нацело диссоциированы и не мешают определению поливалентных катионов. При определении поливалентных катионов есть свои проблемы – небольшое число металлоиндикаторов в кислых средах, полностью отвечающих требованиям к металлоиндикаторам. Поэтому часто эти ионы определяют не прямым титрованием в кислой среде, а обратным титрованием в слабокислой или нейтральной средах. В качестве примеров прямого титрования ниже приведены методики определения железа (III) и циркония.

Определение железа в рудах

Большая величина константы устойчивости этилендиаминтетраацетата железа (III) ($\lg \beta = 25,1$) позволяет титровать его уже при pH 1. В качестве индикаторов обычно используют тирон, салициловую кислоту или сульфосалициловую кислоту.

Реактивы

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Сульфосалициловая кислота, 25%-ный водный раствор.

Соляная кислота, разбавленная 1:1, 1:4, 0,05 М и 2 М растворы и пл. 1,17 г/см^3.

Азотная кислота, пл. 1,4 г/см^3.

Аммиак, 10%-ный раствор.

Выполнение определения

Точную навеску анализируемой руды (около 0,7 г) помещают в высокий стакан емк. 300 мл, прибавляют 40мл HCl (1:4), закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2-5 мл HNO_3 и продолжают нагревание. Растворение считается законченным, когда на дне стакана остается серовато-бе-

лый осадок, состоящий главным образом из SiO_2, или рыхлый темный остаток углерода. Выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 10 мл HCl пл. 1,17 г/см^3. Операцию выпаривания с HCl повторяют два раза, после чего добавляют 4 мл HCl пл. 1,17 г/см^3 и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Затем отфильтровывают раствор от нерастворившегося осадка через фильтр белая лента в мерную колбу емк. 200 мл. Хорошо промывают фильтр горячей 0,05 М HCl, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Фильтр с осадком выбрасывают.

Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора, помещают в коническую колбу емк. 100 мл и осторожно нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге "конго" до ее побурения. Раствор можно нейтрализовать также аммиаком до появления неисчезающей мути, которую затем растворяют в 1–2 каплях HCl (1:1). В нейтрализованную пробу для создания pH 1 вводят 2 мл 2 М HCl, разбавляют дистиллированной водой до объема 40 мл, нагревают, добавляют 4 капли раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из красно-фиолетовой в чисто желтую. Вблизи точки эквивалентности раствор ЭДТА прибавляют медленно.

Определение циркония

ЭДТА образует с ионами циркония (IV) в сильнокислой среде (2 М HCl) устойчивое соединение с молярным соотношением компонентов 1:1 ($\lg \beta = 30,0 \pm 0,5$). В качестве индикатора можно использовать эриохромовый черный Т, образующий в среде 1,5–2 М HCl соединение с цирконием сине-фиолетового цвета. Титрование можно проводить 0,01 М раствором ЭДТА, это повышает чувствительность определения. Однако, при титровании в среде 2 М HCl не наблюдается строгого стехиометрического соотношения между количеством циркония, взятым для определения, и количеством ЭДТА, израсходованной на титрование. Поэтому раствор ЭДТА стандартизуют по раствору соли циркония.

Преимущество эриохромового черного Т по сравнению с другими комплексонометрическими индикаторами на цирконий состоит в том, что он дает возможность определять цирконий в присутствии больших количеств (около 200 мг) сульфата. Это очень важно, поскольку для разложения цирконийсодержащих материалов чаще всего применя-

ют серную кислоту. Определению не мешает олово (II), при введении которого уменьшается ошибка определения циркония в присутствии 100 мг меди, ванадия, молибдена или железа (в результате восстановления ионов этих элементов высшей степени окисления). Допустимо присутствие ионов Mg, Ca, Ba, Zn, Sn (II) (до 500 мг), Mn, UO_2^{2+}, Ti (IV), Ni (200 мг), Al (до 100 мг), Cr (III) (до 75 мг), Bi, La (до 50 мг), Nb (до 30 мг), Th (до 4 мг). Определению мешают гафний, титрующийся совместно с цирконием, фторид, фосфат, оксалат и тартрат-ионы.

Метод применим при анализе разнообразных материалов : руд, концентратов, полупродуктов обогащения, сплавов и др., содержащих не менее 0,2% циркония.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении 1:50.

Соляная кислота, 2 М раствор.

Выполнение определения

Раствор, содержащий 15 мг циркония в виде хлорида, нитрата или сульфата, разбавляют в мерной колбе до объема 50 мл 2 М HCl и хорошо перемешивают. 15 мл этого раствора пипеткой вводят в коническую колбу емк. 100 мл, нагревают до кипения, прибавляют на кончике шпателя индикатор и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из сине-фиолетовой в розовую.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЫДЕЛЕНИИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ЭЛЕМЕНТА

Суть приема повышения селективности определения отделением определяемого элемента изложена выше (см. "Селективность комплексонометрического титрования"). Хотя выделяемый осадок содержит примеси соосажденных ионов, способ выделения определяемого иона, а не сопутствующих, несколько проще. Поскольку природа сопутствующих ионов и их химические свойства могут очень различаться, трудно выбрать какой-либо один осадитель, позволяющий выделить только сопутствующие ионы и не затрагивающий определяемый ион. Иногда определяемый ион выделяют не одной операцией осаждения, а с пере-

осаждением либо последовательным осаждением двумя какими-либо осадителями, как это показано ниже на примере определения суммы лантаноидов.

Определение суммы лантаноидов в фосфорсодержащих материалах

Лантаноиды, кальция и железо отделяют от фосфора, кремния и алюминия сплавлением анализируемого материала с карбонатом калия-натрия. Из раствора лантаноиды и железо выделяют аммиаком, а затем лантаноиды осаждают в форме оксалатов. Осадок растворяют в азотной кислоте и титруют лантаноиды раствором ЭДТА при pH 5,2–5,4 в присутствии ксиленолового оранжевого; метод дает хорошие результаты при определении ≥ 0,1% лантаноидов. Относительное стандартное отклонение 0,01–0,02.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.
Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный раствор.
Ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 5,2–5,4 (32 мл уксусной кислоты пл.1,05 г/см^3 разбавляют водой до объема 200 мл, прибавляют 34 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют раствор водой до объема 500 мл).
Карбонат калия-натрия, кристаллический.
Перекись водорода, 30%-ный раствор.
Карбонат натрия, 10%-ный раствор.
Щавелевая кислота, 1%- и 10%-ный растворы.
Азотная кислота, пл.1,4 г/см^3.
Аммиак, 1%-ный и 2 М растворы.
Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор.

Выполнение определения

В фарфоровом тигле прокаливают 0,5–1 г анализируемого материала, смешивают с 15-кратным количеством $KNaCO_3$ и переносят в платиновый тигель при помощи $KNaCO_3$. Тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 600–700°С, температуру печи постепенно повышают до 950°С и выдерживают 40–50 мин. Тигель быстро ставят в чашку с водой, после охлаждения помещают в стакан емк.500 мл, заливают водой из чашки и прибавляют еще воды до объема 200–250 мл.

Стакан нагревают на песочной бане и кипятят 30–40 мин, периодически добавляя по нескольку капель H_2O_2 для ускорения выщелачивания плава. Горячий раствор фильтруют через фильтр синяя лента, стакан и тигель ополаскивают горячим раствором Na_2CO_3 и тем же раствором промывают 4–5 раз осадок на фильтре. Тигель вынимают из стакана и ополаскивают горячим 10%-ным раствором щавелевой кислоты. В стакан, в котором проводилось выщелачивание, переносят осадок при помощи небольших порций горячей воды, затем горячего 10%-ного раствора щавелевой кислоты. В стакан прибавляют еще 100 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают смесь при перемешивании до кипения, кипятят 2–3 мин и оставляют на ночь.

Осадок отделяют на фильтре синяя лента, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, фильтр с осадком подсушивают, переносят в фарфоровый тигель, озоляют фильтр и прокаливают осадок еще 30 – 40 мин. Остаток смачивают водой, прибавляют к нему 10–15 мл HNO_3 и 1 мл H_2O_2, переносят раствор в стакан емк. 200 мл, упаривают на песочной бане до объема 5 мл, разбавляют водой до 70–80 мл, нагревают до появления паров воды и при перемешивании прибавляют 2 М раствор аммиака до появления сильного запаха.

Раствор с осадком нагревают 5–10 мин, охлаждают и отделяют осадок на фильтре синяя лента, промывая его 1%-ным раствором аммиака. Осадок смывают 20–30 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты в стакан емк. 100 мл, нагревают смесь до кипения и оставляют на 2 часа на водяной бане. Осадок отделяют на фильтр синяя лента и промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, смывая его в конус фильтра. Прорывают фильтр, смывают осадок оксалатов 10 мл HNO_3 в стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр. Раствор упаривают на песочной бане в присутствии 1 мл H_2O_2 до объема 1 мл и смывают остаток в коническую колбу емк. 250–300 мл горячей водой.

К раствору, содержащему не менее 1 мг лантаноидов, прибавляют 2–3 капли раствора аскорбиновой кислоты, 20 мл буферного раствора, 3–5 капель раствора ксиленолового оранжевого, разбавляют водой до 100 мл и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из малиновой в чисто-желтую.

Определение галлия

В растворах 6 М HCl диантипирилпропилметан количественно осаждает галлий в форме $C_{26}H_{30}O_2N_4.HGaCl_4$. При этом галлий количественно отделяется от ионов Zn, Cd, In, Cu, Al, Ni, Mn, Mg, Co и Bi. Мешают Fe(III), Tl(III) и Sb (V). Железо и таллий перед осаждением галлия восстанавливают аскорбиновой кислотой, а сурьму (V) маскируют винной кислотой. Осадок соединения галлия с диантипирилпропилметаном растворяют в воде и оттитровывают галлий раствором ЭДТА в присутствии ПАН.

Реактивы

ЭДТА, 0,05 М раствор.

ПАН, 0,1%-ный раствор в этаноле.

Диантипирилпропилметан, 1%-ный раствор в уксусной кислоте (1:10).

Раствор для промывания: содержит 0,05% диантипирилпропилметана в 6 М HCl.

Соляная кислота, пл. 1,19 г/см^3.

Ацетат аммония, кристаллический.

Выполнение определения

К анализируемому раствору прибавляют раствор диантипирилпропилметана (1 мл раствора на 1 мг галлия) и равный объем соляной кислоты. После охлаждения осадок отделяют на фильтре и промывают несколько раз раствором для промывания. Растворяют осадок на фильтре в 50–70 мл воды и тщательно промывают фильтр несколькими порциями воды. К раствору прибавляют ацетат аммония (до pH 4–5), нагревают до 70–80^0, вводят несколько капель раствора ПАН и медленно титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из красной в желтую, после чего раствор выдерживают 5 мин (при этом восстанавливается красная окраска) и продолжают титровать до изменения окраски в желтую (время от времени нагревая раствор); титруют до тех пор, пока не перестанет возвращаться розовая окраска.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА МАСКИРОВАНИИ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ

Некоторые органические или неорганические реагенты образуют с рядом ионов мало растворимые или растворимые и устойчивые соединения, которые взаимодействуют с комплексонами гораздо медленнее, чем взаимодействуют комплексоны с определяемыми ионами. Такой прием называется маскированием по отношению к сопутствующим ионам. Сопутствующие ионы можно маскировать путем их осаждения, связывать в комплексы, окислением или восстановлением до ионов таких степеней окисления, в которых они не образуют устойчивых комплексонатов. Кроме указанных ниже маскирующих веществ – оксалата для кальция и гидроксида для магния– можно отметить фторид (маскирует ионы Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}), сульфат (маскирует ионы Ba^{2+}, Pb^{2+}), сульфид (маскирует примеси тяжелых металлов при определении жесткости воды) и другие вещества.

Определение жесткости воды

Сущность методы заключается в том, что титруют в присутствии эриохромового черного Т при pH 10, при этом оттитровывают кальций и магний .

1 мл 0,01 М раствора ЭДТА соответствует 0,408 мг Ca; 0,561 мг CaO или 1,001 мг $CaCO_3$. При определении жесткости воды ее выражают в градусах жесткости, отбирая для титрования 100 мл воды. В этом случае 1 мл 0,01 М раствора ЭДТА соответствует 0,561 немецкого градуса или 1,001 французского градуса жесткости.

Следы тяжелых металлов титруются совместно с кальцием и магнием, их маскируют цианидом калия или осаждают действием сульфида натрия либо диэтилдитиокарбамината натрия. Практически все ионы , присутствующие в воде, за исключением щелочных элементов, кальция и магния, можно замаскировать цианидом калия и триэтаноламином.

Реактивы

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Аммиачно-хлоридный буфе-рный раствор с pH 10.

Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100.

Выполнение определения

Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора в коническую колбу емк.100 мл,прибавляют 2-3 мл буферного раствора и разное количество дистиллированной воды,перемешивают и вводят на кончике шпателя 20-30 мг индикатора.Перемешивают до полного растворения индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в васильковую.

Определение кальция

Магний маскируют в виде гидроксида прибавлением едкого натра,без отделения осадка кальций титруют раствором ЭДТА в присутствии мурексида при pH 12-13.

Реактивы

ЭДТА, 0,05 М раствор.
Мурексид,смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100.
Едкий натр, 2 М раствор.

Выполнение определения

Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора в коническую колбу емк.100 мл,прибавляют 2-3 мл раствора едкого натра,разбавляют водой примерно до 25 мл,вводят 20-30 мг индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из розовой в сине-фиолетовую.

МЕТОДЫ,ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕНЕНИИ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ИОНА

Суть методов изложена выше в теоретической части.Например,железо (III) образует этилендиаминтетраацетат очень высокой устойчивости,на 9 порядков превышающий устойчивость аналогичного комплексоната железа (II).Окислив железо до трехвалентного и повысив кислотность титрования до pH 1,можно значительно увеличить селективность определения:не мешают практически все катионы двухвалентных элементов.Для обсуждаемого метода характерно сочетание двух приемов повышения селективности определения: изменение степени окисления и кислотности.Если определяемый ион не изменяет степень окисления,

можно восстановить или окислить сопутствующие ионы до ионов с такой степенью окисления, в которой они не образуют устойчивых комплексонатов. Например, Mn (УП), Cr (УI), Mo (УI) и W (УI) не образуют устойчивых комплексонатов и поэтому не мешают комплексонометрическому определению многих ионов.

Определение молибдена в сталях

ЭДТА образует с Mo (У) устойчивое комплексное соединение с соотношением компонентов I:2 [константа образования (I,8±0,5). IO^{II}]. Молибден (УI) восстанавливают гидразином в сернокислой среде в присутствии избытка ЭДТА, который оттитровывают стандартным раствором соли цинка в присутствии эриохромового черного Т. В аликвотной части должно быть не больше 20 мг молибдена, так как растворы комплексоната молибдена интенсивно окрашены, что затрудняет установление конечной точки титрования.

Определению не мешают ионы марганца, щелочных и щелочноземельных элементов. В присутствии винной кислоты и фторида калия, вводимых после восстановления молибдена (УI), не мешают ионы Ti, Nb, Ta, W, Th, Al, Ce (Ш), La, U (УI, IУ). Не мешают также ионы хлорида, сульфата, нитрата, фосфата, ацетата, тартрата и цитрата.

Метод позволяет определять более 0,5 мг Mo с ошибкой ±0,2 мг. Метод применим для анализа сплавов, содержащих Bi, Cd, Co, Zn, Ni, Cu, Hg, V, Cr и Pb. При этом в одной порции раствора предварительно оттитровывают все сопутствующие элементы, не восстанавливая Mo (УI), в другой – оттитровывают сумму молибдена (после его восстановления) и сопутствующих элементов.

Реактивы

ЭДТА, 0,0I М раствор.

Сульфат цинка, 0,0I М раствор.

Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении I:50.

Сернокислый гидразин, кристаллический.

Серная кислота, 3 М раствор и разбавленная I:I.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH I0. Растворяют в воде 54 г хлорида аммония, прибавляют 350 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют раствор водой до объема I л.

Винная кислота, кристаллическая.

Метиловый красный. 0,2 г индикатора растворяют в 60 мл этанола и разбавляют до 100 мл водой.

Выполнение определения

Навеску стали, содержащую 10–50 мг молибдена, обрабатывают 10 мл H_2SO_4 (1:1) в жаростойком стакане емк. 50 мл при нагревании на песочной бане. Раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 50 мл, разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают.

Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора в коническую колбу емк. 300 мл, прибавляют 20 мл раствора ЭДТА и нагревают на плитке до 70–80°С. Раствор охлаждают, прибавляют 2 г винной кислоты, 5 мл раствора аммиака, 20 мл буферного раствора и перемешивают. Вводят в колбу на кончике шпателя 20–30 мг эриохромового черного Т и титруют раствором сульфата цинка до изменения окраски из голубой в сиреневую. Отмечают объем (V_1) раствора ЭДТА, израсходованного на титрование компонентов сплава, исключая молибден (Bi, Cd, Co, Ni, In, V (IV), Cr (III), Pb).

В другую коническую колбу емк. 300 мл отбирают пипеткой 10 мл раствора сплава, вводят в колбу 20 мл раствора ЭДТА, 5 мл 3 М H_2SO_4, 3 г сернокислого гидразина, 2 г винной кислоты, разбавляют смесь 60–70 мл воды, нагревают и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают, нейтрализуют 5 мл раствора аммиака, вводят 20 мл буферного раствора, на кончике шпателя вносят эриохромовый черный Т и оттитровывают избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до изменения окраски из голубой в сиреневую. Отсчитывают объем (V_2) раствора ЭДТА, израсходованного на титрование молибдена и остальных компонентов сплава.

Разность объемов $V_2 - V_1$ соответствует количеству ЭДТА, прореагировавшей с молибденом.

Определение урана в сплавах с алюминием

ЭДТА образует с ионами урана(IV) комплексное соединение с молярным соотношением компонентов 1:1 и константой устойчивости $4{,}2 \cdot 10^{25}$. Титруют уран при pH 1,7±0,1 в присутствии арсеназо I как индикатора. Уранил-ионы восстанавливают формамидинсульфиновой кислотой. В конечной точке титрования окраска раствора изменяется из синей в розовую. Определению урана не мешают ионы K, Na, Li, Ag, Ba,

Ca, Sr, Mg, сульфата, хлорида, нитрата, ацетата, ограниченные количества железа (III) и алюминия. В присутствии ванадия вводят сульфат аммония. Мешают определению ионы Th, Zr, Sc, In и Ti, которые необходимо отделять.

Метод применим для определения урана в сплавах с магнием, алюминием, железом, кремнием, в технических солях (нитратах, сульфатах, хлоридах, ацетатах, оксалатах и др.), оксидах и производственных растворах.

Реактивы

ЭДТА, 0,025–0,05 М раствор.
Арсеназо I, 0,1%-ный водный раствор.
Соляная кислота, пл. 1,19 г/см^3.
Серная кислота, разбавленная 1:1.
Пероксодисульфат калия, кристаллический.
Тимоловый синий, 0,1%-ный раствор.
Аммиак, разбавленный 1:1.
Формамидинсульфиновая кислота, 0,66%-ный раствор в 0,25 н. H_2SO_4, свежеприготовленный.

Выполнение определения

Навеску сплава 0,5–1 г помещают в стакан и обрабатывают 20–30 мл HCl. После окончания бурной реакции вводят еще 5 мл HCl, 4 мл H_2SO_4 и нагревают до выделения дыма серной кислоты. К охлажденному раствору прибавляют 30–40 мл воды, нагревают до растворения солей; если при этом остается осадок, его отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емк. 100 мл. Фильтр с нерастворимым остатком прокаливают в платиновом тигле, остаток сплавляют с 0,5–1 г пероксодисульфата калия, охлажденный плав растворяют в воде, присоединяют к основному раствору в мерной колбе и разбавляют водой до метки.

К аликвотной части раствора, содержащей 10–50 мг урана, в конической колбе емк. 300–350 мл прибавляют 2–3 капли раствора тимолового синего и нейтрализуют аммиаком до перехода окраски раствора в оранжево-желтую (pH 2,5–2,7). К раствору прибавляют 30 мл раствора формамидинсульфиновой кислоты, нагревают раствор до кипения и кипятят 6–8 мин до полного восстановления урана. После этого к раствору прибавляют 175 мл воды; при этом раствор дол-

мая иметь pH 1,7±0,1.В раствор вводят 1 мл раствора арсеназо I и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из синей в чисто розовую.

МЕТОДЫ,ОСНОВАННЫЕ НА ОБРАЗОВАНИИ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Смешанолигандные соединения пероксидных комплексов титана(IУ), ниобия (У) и тантала (У) с ЭДТА значительно устойчивее этилендиаминтетраацетатов этих же ионов.Поэтому в присутствии перекиси водорода можно значительно повысить селективность титрования: вначале,в отсутствие перекиси водорода,оттитровывают сопутствующие ионы,затем вводят перекись водорода и дотитровывают титан,ниобий или тантал.Чаще всего в присутствии перекиси водорода используют обратное титрование.

Определение титана в сплавах

ЭДТА в присутствии перекиси водорода образует с Ti (IУ) устойчивое соединение ($lg\,\beta \sim 20,4$):

$$TiO(H_2O_2)^{2+} + Na_2H_2Y \rightarrow Na_2[TiO(H_2O_2)Y] + 2H^+$$

Титан определяют,оттитровывая избыток ЭДТА раствором соли железа(Ш) в присутствии салициловой кислоты или раствором соли висмута в присутствии ксиленолового оранжевого.В последнем случае оптимальная кислотность составляют 0,3 М HCl.При кислотности > 0,5 М HCl возрастает отрицательная ошибка,при кислотности < 0,2 М HCl мешает ниобий,также образующий устойчивое соединение с ЭДТА и перекисью водорода.

Метод пригоден для определения титана в сплавах с ураном, цирконием,молибденом,вольфрамом,ниобием.Определению не мешают ионы Mg, Mn, Zn, La, Ce(Ш), Al, W (до 50 мг),Ta (до 70 мг),Mo (до 100 мг), Cu (до 5 мг), Nb (до 60 мг) и U (до 200 мг).Мешают Fe (Ш) и цирконий,образующие устойчивые в кислой среде комплексонаты.При определении титана в присутствии железа и циркония сначала титруют сумму железа и циркония в отсутствие перекиси водорода, а затем вводят перекись водорода и оттитровывают сумму титана,железа и циркония.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.
Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный водный раствор.
Нитрат висмута, 0,01 М раствор.
Перекись водорода, 30%-ный раствор.
Серная кислота, пл.1,84 г/см^3 и 0,5 М раствор.
Сульфат аммония, кристаллический.
Соляная кислота, пл.1,17-1,19 г/см^3.
Азотная кислота, пл.1,4 г/см^3.

Выполнение определения

Определение титана в сплавах на ниобиевой основе. Навеску сплава 0,1-0,2 г обрабатывают в жаростойком стакане емк.100 мл 2-3 мл H_2SO_4 пл.1,84 г/см^3 в присутствии сульфата аммония, нагревают содержимое стакана до растворения металла и раствор выпаривают на песочной бане до объема 0,5-1 мл. Прибавляют к остатку 3-5 мл H_2O_2 и растворяют остаток в 0,5 М H_2SO_4. Переносят раствор в мерную колбу емк.100 мл и разбавляют до метки 0,5 М H_2SO_4. Аликвотную часть раствора 20 мл, содержащую 1-5 мг титана, переносят пипеткой в коническую колбу емк.300 мл, прибавляют в колбу 10 мл 0,5 М H_2SO_4, разбавляют раствор водой до объема 100 мл, вводят 3-5 капель H_2O_2 и 15 мл раствора ЭДТА. Раствор перемешивают, выдерживают 15 мин, вводят 3-5 капель раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток ЭДТА раствором нитрата висмута до изменения окраски из желтой в оранжево-красную.

Определение титана в сплавах Ti-Nb-Mo, Ti-Nb-W, Ti-U-Al, Ti-U, Ti-U-Mo, Ti-U-W, Ti-Nb-Al. Навеску сплава, содержащую 5-25 мг титана, в жаростойком стакане емк.100 мл растворяют при нагревании на песочной бане в смеси 8-10 мл HCl и 1-2 мл HNO_3. К полученному раствору прибавляют 3 мл H_2SO_4 пл.1,84 г/см^3 и упаривают его до интенсивного выделения дыма серной кислоты. Остаток растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емк.100 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть 20,0 мл полученного раствора переносят в коническую колбу емк.300 мл, прибавляют 30 мл 0,5 М H_2SO_4, разбавляют водой до объема 100 мл и далее поступают, как указано в методике определения титана в сплавах на ниобиевой основе.

МЕТОДЫ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ ИОНОВ

Суть метода подробно описана в теоретической части.

Определение алюминия

Ионы алюминия образуют с ЭДТА прочное внутрикомплексное соединение с соотношением компонентов I:I, термодинамическая константа устойчивости $\beta = 1{,}14 \cdot 10^{16}$ ($\lg \beta = 16{,}13$) при ионной силе 0,I (KNO_3) и температуре 20°С. Реагент применяют для титрования алюминия при pH ≥ 4,2. Прямое титрование необходимо выполнять в горячих растворах, поскольку аквокомплексы алюминия кинетически инертны и гидратная оболочка замещается на ЭДТА только при нагревании. Более удобно обратное титрование. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором сульфата меди в присутствии ПАН.

I мл 0,02 М раствора ЭДТА эквивалентен 0,5396 мг алюминия или I,020 мг оксида алюминия. Метод мало селективен.

Реактивы

ЭДТА, 0,02 М раствор.
Сульфат меди, 0,02 М раствор.
ПАН, 0,I%-ный этанольный раствор.
Ацетат аммония, 50%-ный раствор.

Выполнение определения

Анализируемый раствор, содержащий I0–20 мг алюминия, разбавляют водой до метки в мерной колбе емк. 50 мл. Аликвотную часть раствора I0 мл пипеткой переносят в коническую колбу емк. 250–300 мл, вводят из бюретки I0,0 мл раствора ЭДТА и разбавляют водой до объема 50 мл. Вводят 5 мл раствора ацетата аммония (титруемый раствор должен иметь pH ≥ 4,2), нагревают до 70–80°С, выдерживают I–2 мин, вводят 5–6 капель раствора ПАН и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора из зеленой в фиолетовую, устойчивую не менее 30 сек.

Приложение

Таблица I

Константы устойчивости нормальных этилендиаминтетраацетатов (μ =0,I)

Ион	$lg\ \beta^c$	Ион	$lg\ \beta^c$	Ион	$lg\ \beta^c$
Ag(I)	7,3	Fe(III)	25,I	Sc(III)	23,I
AL(III)	I6,I	Ga(III)	20,3	Sm(III)	I7,I
Ba(II)	7,8	Hg(II)	2I,8	Sn(IY)	39,8
Be(II)	I0,8	In(III)	24,9	Sr(II)	8,6
Bi(III)	27,9	La(III)	I5,2	Ta(Y)	35,5
Ca(II)	I0,7	Mg(II)	8,7	Th(IY)	23,2
Cd(II)	I6,5	Mn(II)	I4,0	Ti(III)	2I,3
Ce(III)	I8,4	Na(I)	I,7	TiO^{2+}	I7,3
Ce(IY)	20,4	Nd(III)	I6,6	Tl(I)	5,8
Co(II)	I6,3	Ni(II)	I8,6	Tl(III)	22,5
Co(III)	36	Nb(Y)	4I,6	V(II)	I2,7
Cr(III)	24,0	Pb(II)	I8,0	V(III)	25,9
Cu(II)	I8,8	Pd(II)	I8,5	Zn(II)	I6,5
Fe(II)	I4,3	Pr(III)	I6,4	Zr(IV)	29,5

Таблица 2

Коэффициенты побочных реакций этилендиаминтетраацетата при различных pH

pH	$\lg \alpha_y$	pH	$\lg \alpha_y$	pH	$\lg \alpha_y$	pH	$\lg \alpha_y$	pH	$\lg \alpha_y$
-I,00	29,30	I,75	I4,40	4,50	7,44	7,25	3,04	I0,00	0,45
-0,75	27,84	2,00	I3,66	4,75	6,94	7,50	2,76	I0,25	0,32
-0,50	26,34	2,25	I2,84	5,00	6,45	7,75	2,50	I0,50	0,2I
-0,25	24,90	2,50	I2,I0	5,25	5,98	8,00	2,27	I0,75	0,I3
0,00	23,30	2,75	II,30	5,50	5,32	8,25	2,00	II,00	0,07
0,25	2I,80	3,00	I0,64	5,75	5,06	8,50	I,75	II,25	0,04
0,50	20,40	3,25	I0,I0	6,00	4,65	8,75	I,52	II,50	0,02
0,75	I9,00	3,50	9,54	6,25	4,30	9,00	I,28	II,75	0,0I5
I,00	I7,68	3,75	9,00	6,50	3,94	9,25	I,02	I2,00	0,007
I,25	I6,40	4,00	8,45	6,75	3,62	9,50	0,80	I2,25	0,000
I,50	I5,30	4,25	7,94	7,00	3,32	9,75	0,70	-	-

Таблица 3

Константы устойчивости аммиакатов некоторых ионов

Ион	t°C	μ	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
Ag^+	30	0,5-5,0	3,20	3,83				
Cd^{2+}	30	0,5-5,0	2,65	2,10	1,44	0,93	-0,32	-1,66
Co^{2+}	30	0,5-5,0	2,11	1,63	1,05	0,76	0,18	-0,62
Cu^{2+}	30	0,5-5,0	4,15	3,50	2,89	2,13	-0,5	
Fe^{2+}	20-30	0,5-5,0	1,4	0,8				
Hg^{2+}	22	2,0	8,8	8,7	1,00	0,78		
Mg^{2+}	22	2,0	0,23	-0,15	-0,42	-0,7	-0,95	-1,3
Mn^{2+}	20-30	-	0,8	0,5				
Ni^{2+}	30	0,5-5,0	2,79	2,24	1,73	1,19	0,75	0,03
Zn^{2+}	30	0,5-5,0	2,37	2,44	2,50	2,15		

Таблица 4

Условные константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов металлов при различных pH
(μ =0,I , t =I8–25°C, C=$I0^{-2}$M)

MeY^{n-4}	pH													
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4
AgY^{3-}				0,90	I,84	2,90	4,04	5,00	6,00	6,84	7,I8	6,93	5,83	3,99
AlY^{-}		3,2I	5,6I	7,7I	9,59	I0,54	8,93	6,90	4,90	2,75	0,I9			
BaY^{2-}				0,I0	I,35	3,I2	4,50	5,50	6,50	7,35	7,73	7,77	7,55	6,24
BeY^{2-}		0,06	3,56	5,46	6,63	7,34	7,48	6,I7	5,7I	5,I5	3,79	I,38		
BiY^{-}		9,80	I3,86	I5,88	I7,I0	I8,00	I8,77	I4,40	II,4I	8,37	5,25	2,20		
CaY^{2-}				0,42	2,35	4,20	6,00	8,40	9,40	I0,25	I0,62	I0,59	9,63	9,I6
CdY^{2-}		0,40	3,95	5,90	8,I0	I0,00	II,80	I4,I9	I5,I2	I5,53	I4,60	I2,9I	I0,34	7,42
CeY^{-}		0,40	4,90	7,80	I0,00	II,90	I3,70	I6,I0	I6,96	I7,06	I6,69	I3,20	I0,26	7,27
CeY	0	I,06	3,80	4,70	4,82	4,36	3,34	I,58						
CoY^{2-}	0,40	3,93	6,05	7,95	9,80	II,60	I3,00	I4,00	I4,93	I5,4I	I4,87	I2,99	I0,98	8,98
CrY^{-}	7,32	I0,98	I3,43	I5,36	I5,97	I7,04	I6,57	I6,30	I5,47	I4,35	I2,73	I0,79	8,80	6,80
CuY^{2-}	2,80	6,34	8,50	I0,44	I2,29	I3,90	I3,80	I2,80	II,80	I0,66	9,I5	7,7I	5,35	2,80

Продолжение табл. 4

MeY^{n-4}	pH													
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4
FeY^{2-}		0,93		6,4I	8,80	9,80	II,I3	I2,2I	I2,76	I2,34	II,67	I0,55		
FeY^{-}	7,65	II,60	I3,II	I3,30	I3,20	I3,0I	I2,5I	II,97	II,84	II,62	I0,99	I0,04		
GaY^{-}	3,08	6,94	9,70	I0,I4	I0,34	I0,83	II,07	I0,28	8,54	6,26	2,97			
HgY^{2-}	5,90	9,42	II,32	II,72	II,6I	II,40	I0,80	9,83	9,05	8,60	8,93	6,99	5,99	4,80
InY^{-}	7,09	II,38	I4,27	I6,I2	I6,54	I6,40	I5,8I	I4,85	I3,9I	I2,72	I0,82	8,II	5,I6	2,I6
LaY^{-}	0,84	4,60	7,30	9,40	II,30	I3,I0	I4,50	I4,95	I5,68	I5,00	I3,25	I0,64	7,30	4,30
MgY^{2-}				0,53	2,23	4,00	5,40	6,40	7,38	8,03	6,83	5,22	4,02	2,99
MnY^{2-}		I,60	4,I5	5,65	7,50	9,30	I0,70	II,70	I2,70	I3,55	I3,03	I2,20	I0,66	8,66
NdY^{-}		3,I2	5,52	7,60	9,50	II,30	I2,70	I3,67	I4,40	I4,20	I2,64	I0,32	7,05	4,05
NiY^{2-}	2,82	6,33	8,43	I0,28	I2,I3	I3,92	I5,32	I6,32	I7,09	I7,I6	I6,28	I4,58	I2,59	I0,59
$NB(OH)_2Y^{-}$	4,00	5,50	5,40	4,60	3,50	2,30	2,30							
PbY^{2-}	I,80	5,33	7,40	8,78	9,64	I0,5I	I0,9I	I0,93	II,08	II,52	II,82	II,88	II,2I	8,96

Окончание табл. 4

MeY^{n-4}	pH													
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4
PrY^-		2,70	5,60	7,80	I0,70	II,50	I2,89	I3,80	I4,28	I3,59	II,77	9,38	6,00	3,00
ScY^-	5,I0	9,60	I2,49	I4,34	I4,50	I4,30	I3,70	I2,70	II,54	9,92	7,87	5,84	3,83	I,83
SmY^-	3,50	5,84	7,90	9,80	II,60	I3,90	I3,00	I3,95	I4,62	I4,33	I2,74	I0,53	7,03	4,03
SrY^{2-}				0,45	2,I3	3, 90	5,30	6,30	7,30	8,I5	8,53	8,56	8,30	6,34
$SnOHY^-$	I9,76	2I,65	2I,62	20,82	I9,92	I8,52	I6,92	I4,92	I0,77	8,I5	5,2I			
$Ta(OH)_2Y^-$	I,43	3,07	4,83	4,77	3,97	2,87	I,67	0,07						
ThY	I,20	5,20	9,70	I2,5I	I3,55	I3,20	II,26	8,92	6,56	4,56	2,36			
TiY^-	3,27	7,59	9,8I	I0,88	II,20	II,00	I0,I2	8,40	6,44	4,29	I,74			
TlY^{3-}						I,I0	2,50	3,50	4,50	5,35	5,73	5,78	5,72	5,59
TlY^-	5,53	7,98	8,70	8,75	I0,02	I0,66	I0,5I	9,59	8,6I	7,46	5,84	3,9I	I,9I	
ZnY^{2-}	0,50	4,00	6,20	8,I4	I0,00	II,80	I3,20	I4,II	I3,88	I2,75	II,I4	9,22	6,90	4,I7
ZrY	8,04	8,7I	7,63	5,83	3,73	I,53								

Таблица 5

Некоторые универсальные металлоиндикаторы для комплексонометрического титрования

Индикатор	Элемент	pH	Изменение окраски	Буферный раствор
Эриохромовый черный Т	Cd	6,8–11,5	красная–синяя	аммиачный
	In, Pb	8–10	красная–синяя	аммиачный, горячий тартрат
	Mg	10	красная–синяя	аммиачный
	Mn	8–10	красная–синяя	аммиачный, аскорбиновая кислота
	Zn	7–10	красная–синяя	аммиачный
	Zr	0,5–2 М HCl	сине-фиолетовая – – розовая	раствор HCl, 100°С
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Bi	1–3	красная–желтая	раствор HNO_3
	Cd	6	красная–желтая	ацетатный
	Cu	3	красная–желтая	ацетатный
	Cu	10	фиолетовая–желтая	аммиачный
	In	2,5	красная–желтая	ацетатный
	Ni	4	розовая–желтая	ацетатный, 70°С
	Zn	5–7	розовая–желтая	ацетатный
Пирокатехиновый фиолетовый	Bi	2–3	синяя–желтая	раствор HNO_3
	Cd	10	синяя–красновато-пурпурная	аммиачный
	Cu	5–6,3	синяя–желтая	ацетатный
	Cu	6–7	синяя–желто-зеленая	пиридин
	Cu	9,3	синяя–пурпурная	аммиачный
	Ga	3,8	синяя–желтая	ацетатный
	Pb	5,5	синяя–желтая	уротропин
	Th	2,5–3,5	красная–желтая	раствор HNO_3

Окончание табл.5

Индикатор	Элемент	pH	Изменение окраски	Буферный раствор
Ксиленоловый оранжевый	Bi	I-3	красная-желтая	раствор HNO_3
	Cd	5-6	розовая-желтая	уротропин
	Co	5-6	красно-фиолетовая - желтая	уротропин, о-фенантролин
	Cu	4-6	красно-фиолетовая - желтая (зеленая)	уротропин или ацетатный
	Fe(III)	I-I,5	сине-фиолетовая - желтая	раствор HNO_3, 60°C
	Hg(II)	5-6	пурпурная-желтая	уротропин
	Pb	5-6	красно-фиолетовая - желтая	ацетатный
	РЗЭ	4,5-6	красная-желтая	ацетатный
	Sc	2,2-5	красная-желтая	раствор HNO_3 или ацетатный
	Th	I,6-3,5	розовая-желтая	раствор HNO_3
	Zn	5-6	красная-желтая	ацетатный
	Zr	I M HCl	красная-желтая	60°C
Мурексид	Ca	>I0	розовая-фиолетовая	раствор NaOH, 25 об.% C_2H_5OH
	Co	8-I0	желтая-фиолетовая	аммиачный
	Cu	4	оранжевая-красная	ацетатный
	Mn	7-8	желтая-фиолетовая	аммиачный
	Mn	I0	оранжевая-красная	аммиачный
	Ni	8,5-II,5	желтая-пурпурная	аммиачный
	Sc	2,6	желтая-фиолетовая	раствор HCl
	Zn	8-9	розовая-фиолетовая	аммиачный, моноэтаноламин

Примечание: РЗЭ - редкоземельные элементы

Таблица 6

Логарифмы коэффициентов побочной реакции α_{HInd} для металлоиндикаторов

$\lg \alpha_{HInd}$ при pH	М	ЭХЧ Т	ПКФ	ПАН	КО
I	-	-	26,3	-	29,9
2	-	-	23,3	-	25,0
3	-	-	20,3	9,2	20,5
4	-	I0,2	I7,3	8,2	I7,I
5	-	7,9	I4,3	7,2	I4,I
6	7,7	6,0	II,3	6,2	II,I
7	5,7	4,6	8,3	5,2	8,8
8	3,7	3,6	5,7	4,2	6,7
9	I,9	2,6	3,5	3,2	4,7
I0	0,7	I,6	I,9	2,2	2,9
II	0,I	0,7	0,8	I,2	I,3
I2	-	0,I	0,2	0,4	0,5

Примечание: М - мурексид,

ЭХЧ Т - эриохромовый черный Т,

ПКФ - пирокатехиновый фиолетовый,

ПАН - I-(2-пиридилазо)-2-нафтол,

КО - ксиленоловый оранжевый.

Таблица 7

Логарифмы условных констант устойчивости комплексов металлов с металлоиндикаторами

Ме	Индикатор	Величина $\lg \beta^{y}_{MeInd}$ при pH						
		I	2	3	4	5	6	7
Al^{3+}	ПКФ	–	–	I,9	3,4	5,2	8,0	II,0
Bi^{3+}	КО	4,0	5,4	6,8	–	–	–	–
Bi^{3+}	ПКФ	3,0	4,5	6,8	9,8	I2,8	I5,8	I8,8
Ca^{2+}	ЭХЧ Т	–	–	–	–	–	–	0,8
Co^{2+}	ПКФ	–	–	–	–	–	–	2,9
Mg^{2+}	ЭХЧ Т	–	–	–	–	–	I,0	2,2
Mn^{2+}	ПАН	–	–	–	–	I,3	2,3	3,3
Mn^{2+}	ПКФ	–	–	–	–	–	–	I,8
Cu^{2+}	ПАН	–	–	6,8	7,8	8,8	9,8	I0,8
Cu^{2+}	ПКФ	–	–	–	I,6	3,6	5,7	8,2
Cu^{2+}	М	–	–	–	–	–	6,4	8,2
Ni^{2+}	ПАН	–	–	3,5	4,5	6,0	7,9	9,9
Ni^{2+}	ПКФ	–	–	–	–	–	–	3,3
Hg^{2+}	КО	–	–	–	–	7,4	9,0	–
Pb^{2+}	КО	–	–	4,2	4,8	7,0	8,2	–
Pb^{2+}	ПКФ	–	–	–	–	–	4,7	6,7
Th^{4+}	КО	3,6	4,9	6,3	–	–	–	–
Th^{4+}	ПКФ	–	2,3	3,8	6,I	9,I	I2,I	I5,I
Zn^{2+}	ЭХЧ Т	–	–	–	2,7	5,0	6,9	8,3
Zn^{2+}	ПКФ	–	–	–	–	–	–	3,6
Zr^{4+}	ПКФ	2,7	4,4	7,I	I0,I	I3,I	I6,I	I9,I

Примечание: ПКФ – пирокатехиновый фиолетовый,
КО – ксиленоловый оранжевый,
ЭХЧ Т – эриохромовый черный Т,
М – мурексид,
ПАН – I-(2-пиридилазо)-2-нафтол.

Окончание табл. 7

Me	Индикатор	Величина $\lg \beta^{y}_{MeInd}$ при pH					
		8	9	10	11	12	13
Al^{3+}	ПКФ	13,6	15,8	17,4	18,6	19,1	-
Bi^{3+}	КО	-	-	-	-	-	-
Bi^{3+}	ПКФ	22,4	23,6	25,2	26,3	26,9	27,1
Ca^{2+}	ЭХЧ Т	1,8	2,8	3,8	4,7	5,3	5,4
Co^{2+}	ПКФ	4,5	5,9	7,1	8,2	8,8	9,0
Mg^{2+}	ЭХЧ Т	3,4	4,4	5,4	6,3	6,9	7,0
Mn^{2+}	ПАН	4,3	5,5	7,0	9,0	10,6	11,4
Mn^{2+}	ПКФ	3,4	4,6	5,5	6,3	6,9	7,1
Cu^{2+}	ПАН	11,8	12,8	13,8	14,8	15,6	16,0
Cu^{2+}	ПКФ	10,8	13,0	14,6	15,7	16,3	16,5
Cu^{2+}	М	10,2	12,2	13,6	15,8	17,9	-
Ni^{2+}	ПАН	11,9	13,9	15,9	17,9	19,5	20,3
Ni^{2+}	ПКФ	4,9	6,3	7,5	8,6	9,2	9,4
Pb^{2+}	ПКФ	8,4	9,8	11,4	12,5	13,1	13,3
Th^{4+}	ПКФ	17,7	19,9	21,5	22,6	23,2	23,4
Zn^{2+}	ЭХЧ Т	9,3	10,4	11,9	13,6	14,8	15,0
Zn^{2+}	ПКФ	5,3	6,9	8,5	9,6	10,2	10,4
Zr^{4+}	ПКФ	21,7	23,9	25,5	26,6	27,2	27,4

Примечание:

ПКФ - пирокатехиновый фиолетовый,
КО - ксиленоловый оранжевый,
ЭХЧ Т - эриохромовый черный Т,
ПАН - 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол,
М - мурексид.

Таблица 8

Величины pH, при которых $\lg \beta^{\#}_{MeY}$ принимает целочисленное значение

Ион	$\lg \beta^{c}_{MeY}$	$\lg \beta^{\#}_{MeY}$						
		I	2	3	4	5	6	7
Al (III)	I6,I	I,6	I,8	2,I	2,4	2,8	3,2	3,7
Bi (III)	27,9	-0,6	-0,4	-0,2	-0,I	0,I	0,3	0,4
Ca (II)	I0,7	3,4	3,8	4,3	4,8	5,3	6,0	6,8
Cd (II)	I6,5	I,4	I,8	2,I	2,4	2,7	3,I	3,5
Co (II)	I6,3	I,4	I,8	2,I	2,4	2,7	3,I	3,6
Cr (III)	24,0	0,I	0,2	0,4	0,6	0,8	I,0	I,2
Cu (II)	I8,8	I,0	I,2	I,4	I,7	2,0	2,3	2,6
Fe (III)	25,I	-0,I	0,I	0,2	0,4	0,6	0,8	I,0
Hg (II)	2I,8	0,4	0,6	0,8	I,0	I,2	I,4	I,6
Mg (II)	8,7	4,4	4,8	5,4	5,9	6,7	7,4	8,5
Mn (II)	I4,0	2,2	2,5	2,8	3,3	3,7	4,2	4,7
Ni (II)	I8,6	I,0	I,2	I,4	I,7	2,0	2,3	2,6
Pb (II)	I8,0	I,2	I,4	I,6	I,9	2,2	2,5	2,8
Th (IV)	23,2	0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	I,I	I,3
Zn (II)	I6,5	I,4	I,8	2,I	2,4	2,7	3,I	3,5
Zr (IV)	29,5	-0,9	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2	0,0	0,2

Окончание табл.8

Ион	$\lg \beta^{c}_{MeV}$	$\lg \beta^{*}_{MeV}$									
		8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7
Al (III)	I6,I	4,I	4,6	5,2	5,6	6,4	7,2	8,I	9,I	-	-
Bi (III)	27,9	0,6	0,8	I,0	I,2	I,4	I,6	I,9	2,2	2,5	2,8
Ca (II)	I0,7	7,5	8,5	9,7	-						
Cd (II)	I6,5	3,9	4,5	5,0	5,4	6,I	6,9	7,6	8,7	-	
Co (II)	I6,3	4,0	4,5	5,I	5,5	6,3	7,0	7,8	8,9	-	
Cr (III)	24,0	I,4	I,6	I,9	2,2	2,5	2,8	3,3	3,7	4,2	4,7
Cu (II)	I8,8	2,9	3,3	3,8	4,3	4,8	5,4	5,9	6,7	7,4	8,4
Fe (III)	25,I	I,2	I,4	I,6	I,8	2,2	2,5	2,8	3,2	3,7	4,I
Hg (II)	2I,8	I,9	2,2	2,5	2,9	3,3	3,7	4,3	4,8	5,3	5,9
Mg (II)	8,7	9,8	-								
Mn (II)	I4,0	5,2	5,7	6,5	7,2	8,2	9,2	-			
Ni (II)	I8,6	2,9	3,3	3,8	4,3	4,8	5,4	5,8	6,6	7,3	8,3
Pb (II)	I8,0	3,3	3,7	4,2	4,7	5,2	5,7	6,5	7,2	8,9	9,2
Sn (IV)	39,8	-	-	-	-0,7	-0,5	-0,4	-0,2	0	0,I	0,2
Th (IV)	23,2	I,5	I,8	2,I	2,4	2,7	3,I	3,6	4,0	4,5	5,I
Zn (II)	I6,5	3,9	4,5	5,0	5,4	6,I	6,9	7,6	8,7	-	
Zr (IV)	29,5	0,3	0,5	0,7	0,8	I,I	I,3	I,4	I,7	2,I	2,4

Примечание: условные константы устойчивости вычислены без учета побочных реакций катиона

Задачи и упражнения*

Задача I. Вычислите долю не связанного в комплекс цинка для серии буферных растворов, содержащих аммиак (pK_b =4,7) и ионы аммония с общей концентрацией 0,I М при pH 8,9,I0 и II. Рассчитайте кривые титрования цинка раствором ЭДТА при этих значениях pH, исходя из общей концентрации цинка(П) $I0^{-3}$ М. Для построения кривых удобно брать точки, соответствующие 0 ;50 ; 9I ; 99 ; 99,9 ; I00 ; I00,I ; I0I ; II0% от стехиометрического количества ЭДТА.

Ответ: при 99,9% pZn =6,70 ; 9,II ; I0,78 ; II,06 ; при I00,0% pZn =8,95 ; I0,66 ; II,9I ; I2,24 ; при I00,I% pZn= II,2I ; I2,2I ; I3,04 ; I3,43.

Задача 2. Используя табличные данные и кривые титрования, рассчитанные в задаче I, найдите ошибку индикатора при титровании цинка в присутствии эриохромового черного Т при pH 8,9,I0 и II. Предполагается; что за конечную точку принимают момент, соответствующий превращению половины всего количества индикатора в $ZnInd^-$.

Задача 3. Найти концентрацию кальция и pCa при титровании 0,05 М раствора $CaCl_2$ 0,I М растворов ЭДТА при следующих условиях: к 50 мл раствора хлорида кальция добавлено: 24,98 ; 25,0 и 25,02 мл раствора ЭДТА. pH раствора I2.

Ответ: $[Ca^{2+}]$=2,66.$I0^{-5}$; 9,27.$I0^{-7}$ и 3,2.$I0^{-8}$ г-ион/л ; pCa=4,57 ; 6,03 ; 7,50.

Задача 4. Найдите концентрацию магния (П) и pMg при титровании 0,I М раствором ЭДТА в следующих условиях: к 25 мл 0,08М раствора хлорида магния добавлено: 19,9 и 20,I мл раствора ЭДТА. Титруют в аммиачном буферном растворе при pH I0.

Ответ: $[Mg^{2+}]$=2,2.$I0^{-4}$ и I,36.$I0^{-6}$ г-ион/л ; pMg =3,65 ; 5,86.

Задача 5. Найдите концентрацию меди (П) и pCu при титровании 0,025 М раствора сульфата меди 0,05 М раствором ЭДТА при следующих условиях: к I00 мл раствора сульфата меди добавлено

*Лайтинен Г.А. Химический анализ. М., "Химия", 1966, с.259, 263, 272. Васильев А.М., Торопова В.Ф. и др. Сборник задач по аналитической химии. Ч.П. Изд-во Казанск.ун-та, 1971, с.45.

49,95 и 50,05 мл раствора ЭДТА. Титруют в присутствии формиатной буферной смеси при pH 4.

Ответ: $[Cu^{2+}]$=1,67.10^{-5} и 4,3.10^{-8} г-ион/л ; pCu =4,78 ; 7,36.

Задача 6. Найдите концентрацию Cd^{2+} и pCd при следующих условиях: к 50 мл 0,2 М раствора сульфата кадмия добавлено 99,8 и 100,2 мл 0,1 М раствора ЭДТА ; титруют при pH 5.

Ответ: $[Ca^{2+}]$=1,33.10^{-4} и 4,56.10^{-8} г-ион/л ; pCa =3,88 ; 7,34.

Задача 7. Вычислите изменение pNi вблизи эквивалентной точки при титровании 0,1 М раствора сульфата никеля 0,1 М раствором ЭДТА при pH 9, не учитывая разбавления раствора.

Ответ: от 4 до 14,17.

Задача 8. Вычислите изменение pCo вблизи эквивалентной точки при титровании 0,01 М раствора хлорида кобальта 0,01 М раствором ЭДТА при pH 10, не учитывая разбавления раствора.

Ответ: от 5 до 11,65.

Задача 9. В каком интервале значений pZn должен лежать pT металлохромного индикатора при титровании 0,1 М раствора сульфата цинка 0,1 М раствором ЭДТА при pH 9,5? Разбавление раствора не учитывать.

Ответ: от 4 до 11,73.

Задача 10. В каком интервале значений pMg может находиться pT металлохромного индикатора при титровании 0,015 М раствора хлорида магния 0,01 М раствором ЭДТА в присутствии 0,1 М NH_3 и 0,1 М NH_4Cl ? Разбавление раствора не учитывать.

Ответ: от 4,82 до 5,4.

Задача 11. К 75 мл 0,01 М раствора хлорида кальция, содержащего ацетатную буферную смесь с pH 4,5 , добавлено 25 мл 0,03М раствора ЭДТА. Найдите равновесную концентрацию кальция в этом растворе.

Ответ: 2,2.10^{-3} г-ион/л.

Задача 12. К 100 мл 1.10^{-3}М раствора нитрата свинца, содержащего 0,01 М сильной кислоты, добавлено 50 мл 2.10^{-3} М раствора ЭДТА. Найдите равновесную концентрацию свинца в этом растворе.

Ответ: 1,08.10^{-4} г-ион/л.

Задача 13. Рассчитайте pMn при условии, что к 30 мл 0,01 М раствора сульфата марганца, содержащего формиатную буферную смесь с pH 3 , добавлено 20 мл 0,015 М раствора ЭДТА.

Ответ: 2,54.

Задача 14. Рассчитайте pFe при условии, что к 50 мл 0,025М раствора хлорида железа (III) добавлено 25,05 мл 0,05 М раствора ЭДТА в присутствии 0,1 М сильной кислоты.

Ответ: 5,29.

Упражнение 1. Вычислите условную константу образования в буферном растворе, содержащем 0,05 М NH_3 и 0,10 М NH_4Cl.

Решение.* Из уравнения на стр.10 и табл.п 3 получаем:

$$1/\alpha_{Me} = 1 + 28 + 233 + 545 + 385 + 99 + 5 = 1286;$$

Поскольку $K_{a,NH_4^+} = 5.10^{-10}$, находим $[H^+] = 1,0.10^{-9}$ и $\alpha_{Y^{4-}} = 5,1.10^{-2}$.

Из табл.п 3 и уравнения на стр.10 получаем:

$$\beta'_{MeY} = 10^{18,62}.5,1.10^{-2} : 1286 = 1,7.10^{14}.$$

Упражнение 2. Рассчитайте значения pNi при добавлении нижеперечисленных количеств ЭДТА, выраженных в процентах от стехиометрического количества, в условиях, указанных в упражнении 1, если исходная концентрация никеля составляла 10^{-3}М : 0 ; 50 ; 90 ; 99 ; 99,9 ; 100 ; 100,1 ; 101 ; 110%. Разбавление не учитывать.

Решение. До наступления конечной точки $C_{Me} = C^o_{Me}(1-X)$, где C^o_{Me} - начальная концентрация металла, а X - прибавленное количество титранта, выраженное в долях его стехиометрического количества. В точке эквивалентности $C_{Me} = C^o_Y = \sqrt{C^o_{Me} : \beta'_{MeY}}$. После достижения точки эквивалентности $C_Y = C^o_{Me}(X-1)$ и по уравнению на стр.10:

$$C_{Me} = \frac{1}{(X-1)\beta'_{MeY}} \quad \text{или} \quad Me^{n+} = \frac{1}{(X-1)\alpha_{Y^{4-}}.\beta'_{MeY}}$$

Во всех точках $pNi = -\lg C_{Me} = 3,11 - \lg C_{Me}$.

Получены следующие результаты: pNi = 6,11 ; 6,41 ; 7,11 ; 8,11 ; 9,11 ; 11,73 ; 14,34 ; 15,34 ; 16,34.

---

*Буква "п" перед номером табл. означает, что таблица приведена в приложении.

Упражнение 3. Найдите теоретическую ошибку титрования 10^{-3}М раствора магния при pH 10 в присутствии эриохромового черного Т в качестве индикатора, предполагая два способа фиксирования конечной точки: а) 9% и б) 91% индикатора превратились из $MgIn^-$ в HIn^{2-}. Разбавление и гидролиз магния не учитывать.

Решение. Из табл.4, п I, п 2 получаем:

$\lg \beta'_{MgY} = 8,69-0,46=8,23$; $\lg \beta'_{Ind}=5,44$. В точке эквивалентности $[Mg^{2+}]=\sqrt{C^0 : \beta'_{MgY}}$, откуда $pMg = 5,62$.

а) При превращении индикатора на 9% по уравнению стр.23 находим, что $pMg = 4,44$; следовательно, конечная точка наступает раньше, чем точка эквивалентности. Далее C_{Mg} $C_y=C^0 : \beta'_{MgY}$; $C_{Mg} = C^0(I-X) + C_y$, отсюда $I-X=C_{Mg} / C^0 - I/C_{Mg}\beta'_{MgY} = 0,036$. Ошибка титрования равна -3,6%.

б) При 91%-ном превращении индикатора $pMg = 6,44$; следовательно, конечная точка наступает после точки эквивалентности. Решая уравнения:

$C_y=C^0(X-I)+ C_{Mg}$ и $C_{Mg}C_y=C^0/\beta'_{MgY}$, получаем $X-I=1/C_{Mg}\beta'_{MgY} - C_{Mg} /C^0=0,0163$. Ошибка титрования равна + 1,6%.

Литература

О с н о в н а я

I. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., "Химия", 1970.

2. Пршибил Р. Аналитическое применение ЭДТА и родственных соединений. М., "Мир", 1975.

3. Индикаторы. Т. I. Под ред. Э. Бишопа. М., "Мир", 1976.

4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М., "Химия", 1970.

Д о п о л н и т е л ь н а я

I. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1955, 1960.

2. Комплексометрия. Сб. переводов. М., Госхимиздат, 1958.

3. Лайтинен Г.А. Химический анализ. М., "Химия", 1966, с. 256.

4. Бусев А.И., Петренко А.Г. Заводск. лаборатория, 24, 1449 (1958).

5. Сочеванов В.Г. Заводск. лаборатория, 29, 531 (1963).

6. Судаков Ф.П. Успехи химии, 37, 296 (1968).

Содержание

	Стр.
Введение	3
Теоретическая часть	
Физические и химические свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты	6
Свойства этилендиаминтетраацетатов	8
Применение ЭДТА в химическом анализе	I0
Качественный анализ	I0
Количественный анализ	II
Комплексонометрическое титрование	II
Способы комплексонометрического титрования	I4
Кривые комплексонометрического титрования	23
Ошибка титрования	25
Селективность комплексонометрического титрования	26
Практическая часть	
Методы, основанные на титровании в кислой среде	30
Определение железа в рудах	30
Определение циркония	3I
Методы, основанные на выделении определяемого элемента	32
Определение суммы лантаноидов в фосфорсодержащих материалах	33
Определение галлия	35
Методы, основанные на маскировании путем осаждения	36
Определение жесткости воды	36
Определение кальция	37
Методы, основанные на изменении степени окисления определяемого иона	37
Определение молибдена в сталях	38
Определение урана в сплавах с алюминием	39
Методы, основанные на образовании смешанолигандных соединений	4I
Определение титана в сплавах	4I
Методы обратного титрования для определения кинетически инертных ионов	43
Определение алюминия	43

стр

Приложение 44

Задачи и упражнения 57

Литература 61

Содержание 62

3Eq
1120

Цена 11 коп.

Зак. № 468 от 14/ХП-78г., 4 печ. листа, формат издания 60х84 1/16, тир. 500экз., цена 11 коп.
ЛФОП. Химический факультет МГУ.