Осадительное титрование (б), аргентометрия, методы обнаружения МЭ в аргентометрии, седиметрические ТКТ, гравиметрия и её операции, условия получения кристаллических и аморфных осадков, соосаждение, осаждаемая и гравиметрическая формы, налитический фактор пересчета

Реакция осаждения, результатом которой является образование малорастворимого соединения, используется в титриметрическом и гравиметрическом анализах.

Раздел титриметрии, основанный на реакции осаждения, называется седиметрия. Хотя подобных реакций известно очень много, в седиметрии могут использоваться только те, в которых:

1) образуется практически нерастворимый осадок (КS  10-8);

2) выпадение осадка происходит быстро и не сопровождается соосаждением посторонних ионов;

3) должна иметься возможность обнаружения окончания реакции осаждения;

4) осадок образуется из известного, строго определенного химического состава, в результате стехиометрического взаимодействия определяемого вещества и вещества титранта.

В наибольшей степени этим требованиям отвечают реакции осаждения малорастворимых солей серебра:

Аg+ + Х - AgХ

Совокупность методов, использующих данную реакцию, называют аргентометрией.

Таблица 1.11.1

Способы индикации конца титрования в аргентометрии

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Метод | Индикатор | Принцип действия индикатора | Определяемые ионы |
| Гей-Люссака | Безиндикаторный | Титрование до просветления, т.е. когда новая порция титранта не вызывает помутнения раствора | Br - |
| Мора | K2Cr2O7 | Появление в щелочной среде кирпичного цвета осадка Ag2CrO4 при избытке титранта | Cl - , Br - |
| Фольгарта | FeCl3 | Появление красного окрашивания при избытке раствора NH4CNS в качестве титранта | Ag+ (прямое титрование); Cl - , CN - , CrO42-, CO32-, PO43 - и др. (обратное титрование) |
| Фаянса | Адсорбционные индикаторы (эозин, флюоресцин) | Адсорбция индикатора на осадке при избытке титранта и изменении окраски осадка | Br-, Cl-, I-, SeO32 - |

В аргентометрии титрантом служит стандартный раствор нитрата серебра (AgNO3), который образует нерастворимые осадки с галогенами и псевдогалогенами. Конечная точка титрования может быть установлена различными способами, вошедшими в литературу под именами их авторов (см. табл.1.11.1).

ТКТ в седиметрии рассчитывают не для выбора индикатора, а для выявления возможности седиметрического титрования и оптимизации его условий (концентрации растворов). Критерием является наличие и величина скачка титрования на графике ТКТ.

При расчете ТКТ обычно исходят из того, что к аликвотной части анализируемого раствора вещества Х - с исходной концентрацией с(Х-) добавляет титрант-осадитель А+ с концентрацией с (А+), который реагирует с Х - с образованием осадка АХ с КS(АХ).

ТКТ строят в координатах “рХ - ”, где рХ - = - lg Х-,

 = (с(А+) V(А+)) /(c(Х-) V(Х-)) или  = V(А+) / V(Х-) при

с(А+) = c(Х-).

Расчет ТКТ ведут по следующим формулам:

1) до ТЭ -  Х  = - c(Х-)  + c(Х-);

2) в ТЭ -  Х  = КS(АХ);

3) после ТЭ -  Х  = КS(АХ) / (c(Х-)  - c(Х-)).

Гравиметрическим анализом (ГМА) называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента, выделенного в виде соединения известного состава или элементарном виде. Выделение проводят методами испарения, отгонки, сублимации, но чаще всего осаждения.

В последнем случае навеску пробы анализируемого вещества растворяют, определяемое вещество осаждают раствором осадителя, затем осадок отфильтровывают, высушивают, если необходимо прокаливают и точно взвешивают.

По массе осадка и его химической формуле вычисляют массу определяемого вещества или его массовую долю в навеске.

При выборе осадителя следует руководствоваться следующими положениями.

Осадитель должен селективно реагировать с определяемым веществом, т.е. осаждая его, не осаждать другие вещества.

Осадитель должен реагировать с образованием наименее растворимого соединения. Например, из двух осадителей - BaCl2 и SrCl2 для сульфат-ионов предпочтительнее BaCl2, так как Ks(BaSO4)  Ks(SrSO4) в 106 раз.

Ионы осадителя, разноименные с определяемым веществом, должны легко удаляться из осадка при промывании или другой его обработке. Например, из дух осадителй для Fe3+ предпочтительнее NH4OH, а не NaOH, поскольку ионы NH4+ легко удаляются из осадка при его прокаливании. С этой точки зрения органические осадители предпочтительнее неорганических, так как удаляются при прокаливании, образуя H2Oи CO2.

Для кристаллических осадков рекомендуется масса гравиметрической формы 0,5 г, а для аморфных 0,1 г.

В ходе осаждения стремятся получить крупнокристаллические осадки, которые удобнее в работе: легче фильтруются и отмываются, меньше загрязнены.

В зависимости от условий осаждения одно и то же вещество может быть высаждено в виде кристаллического или аморфного (псевдокристаллического) осадка, мельчайшие кристаллы которого видны только в сильный микроскоп. Поэтому условия осаждения подбирают такими, чтобы осаждение проходило по механизму образования кристаллических осадков.

Механизм образования твердой фазы в растворе очень сложен и включает стадии образования первичных (или зародышевых) кристаллов, их соединение (агрегацию) в более крупные кристаллы (агрегаты), которые под действием силы тяжести выпадают в осадок. Являясь диполями, агрегаты ориентируются относительно друг друга. Если скорость ориентации больше скорости агрегации, то образуется кристаллический осадок, в противном случае - аморфный.

Скорости процессов агрегации и ориентации определяются относительным пересыщением D:

,



где Q = с/2, а с - молярная концентрация смешиваемых реагентов до начала осаждения, моль/дм3; s - молярная растворимость осадка после установления равновесия, моль/дм3.

Чем больше D, тем больше центров кристаллизации и меньше кристаллы осадка, поэтому для получения крупнокристаллических осадков осаждение необходимо проводить в условиях, обеспечивающих возможно наименьшую величину D: из разбавленных растворов (Q - мала), при медленном добавлении осадителя, нагревании и медленном перемешивании (s-велика). Для получения аморфных осадков нужны противоположные условия.

Укрупнению осадков способствует их выстаивание (старение) в растворе осадителя (маточном растворе) от 0.5 до 10 часов. При старении мелкие кристаллы растворяются, а крупные за счет увеличения концентраций маточного раствора растут.

В процессе образования возможно загрязнение осадков посторонними ионами, присутствующими в растворах. Происходит так называемое соосаждение. Его виды: адсорбция, окклюзия, инклюзия, образование твердых растворов и химических соединений. При адсорбции примеси осаждаются на поверхности осадка, при окклюзии захватываются внутрь кристаллов, инклюзии внутрь кристаллов захватывается маточный раствор, твердые растворы образуют вещества с близким строением кристаллической решетки. Обычно преобладают первые три вида соосаждения.

Для получения точных результатов ГМА соосаждение должно быть устранено рациональным выбором хода осаждения. Например крупные кристаллы имеют меньшую совокупную поверхность, чем мелкие, следовательно, меньше подвержены адсорбции; использование в качестве осадителя аммонийных солей или органики позволяет удалить посторонние ионы при прокаливании осадков и т.д.

Чистые крупнокристаллические осадки можно получить методом возникающих реактивов (осаждением из гомогенных растворов), когда реагент-осадитель не добавляется извне в раствор определяемого вещества, а образуется в нем за счет некой медленно текущей (несколько часов) реакции. Например, при осаждении кальция или бария делают сильно кислой среду их раствора. В сильно кислой среде осаждение по реакции

Ca2+ + Н2С2О4  СаС2О4 + 2Н+

не идет, так как в присутствии сильной кислоты слабая щавелевая не диссоциирует и не вступает в реакцию. В раствор добавляют медленно гидролизующиеся органические соединения (уротропин, карбамид или др.), которые при гидролизе медленно образуют аммиак, понижающий рН среды, вследствие чего медленно образуются кристаллы оксалатов.

Другой радикальный метод получения чистых осадков переосаждение, т.е. повторное осаждение после растворения полученного осадка.

Полноту осаждения проверяют в отбираемых пробах раствора или в отстоявшемся маточном растворе по отсутствию помутнения при прикапывании осадителя. Обычно для полного осаждения берут полуторный избыток осадителя по сравнению с предполагаемым количеством определяемого вещества.

Крупнокристаллические осадки отделяют от маточного раствора фильтрованием на стеклянных воронках через бумажные беззольные фильтры (фильтры, масса золы которых меньше 2·10-4 г, т.е. меньше чувствительности аналитических весов). Фильтрование крупнокристаллических осадков ведут на более плотных фильтрах, чем мелкокристаллических, забивающих поры фильтра. Плотность фильтров определяют по цвету ленты их опоясывающей или цвету маркировки коробки. Самые плотные с синей лентой, средние - с белой, наименее плотные - с красной. Отмывку осадков от примесей и маточного раствора проводят на фильтрах холодной дистиллированной водой (что понижает растворимость осадка) или промывной жидкостью, включающей электролит, подавляющий пептизацию осадка и (или) одноименный с определяемым ион, что по правилу растворимости тоже препятствует растворению осадка. Промывают многократно небольшими порциями, наливая воду или промывную жидкость на 0,5 см ниже края фильтра. Аморфные осадки отмывают декантацией непосредственно в химическом стакане, где их получали, а фильтруют через предварительно взвешенные пористодонные фарфоровые тигли Гуча или стеклянные фильтры Шотта под вакуумом.

Кристаллические осадки вместе с фильтром высушивают на воздухе, аккуратно свертывают и помещают в предварительно доведенный многократным прокаливанием до постоянной массы тигель. Фильтр с осадком озоляют в тигле на медленном огне горелки. Затем, если необходимо, прокаливают в муфельной печи, при этом фильтр сгорает. Аморфные осадки высушивают и прокаливают вместе с фильтром Шотта или в тигле Гуча. Массу тигля с осадком многократно чередующимся прокаливанием, охлаждением в эксикаторе (герметичной стеклянной емкости с веществом - осушителем на дне) и взвешиванием доводят до постоянной величины.

Часто после высушивания или прокаливания химический состав осадка изменяется, поэтому в ГМА различают осаждаемую и гравиметрическую формы осадка. Осаждаемая форма - это осадок с химическим составом, в виде которого его осаждают, а гравиметрическая - взвешивают. Осаждаемая форма должна быть практически нерастворимой, образовываться в виде крупных кристаллов и легко переходить в гравиметрическую. Гравиметрическая форма должна иметь постоянный известный химический состав, быть химически устойчивой, иметь возможно большую молярную массу при возможно меньшем вкладе в нее определяемого вещества, что уменьшает погрешность ГМА за счет погрешностей взвешивания или потерь осадка.

Содержание определяемого вещества X рассчитывают в граммах или процентах:

m(X) = F mгр. формы, г;

,



где mос - масса высушенного или прокаленного осадка, г; mнав - масса навески анализируемого вещества, г; F - аналитический (гравиметрический) фактор пересчета. F - выражает вклад молярной массы определяемого вещества в молярную массу гравиметрической формы. Например, при определении содержания железа в соединениях гравиметрическая форма имеет состав Fе2О3, следовательно, F(Fe / Fe2O3) будет равен

.



Гравиметрический фактор облегчает расчеты результатов гравиметрического анализа, так как для большинства веществ, определяемых данным методом, приведен в аналитических справочниках [12]. Например, с его помощью очень легко решается следующая задача:

Сколько граммов железа содержится в образце Fe3Al2Si3O12, если при его гравиметрическом определении измеренная масса гравиметрической формы Fe2O3 была равна 0,1000 г?

Решение.

Найдем соотношение молярных масс определяемого вещества (Fe), его гравиметрической формы (Fe2O3) и анализируемого образца (Fe3Al2Si3O12) по их химическим формулам:

В 2М(Fe3Al2Si3O12) содержится 3М(Fe2O3), но 6М(Fe).

Следовательно, F(Fe/Fe2O3) = 6М(Fe) / 3М(Fe2O3) = 0,6988, тогда

m(Fe) = 0,6988.0,1000 = 0,0699 г

ГМА точнее титриметрии, но длительнее и более трудоёмок, поэтому его используют в основном как арбитражный метод. Гравиметрические методы применяют для разделения веществ, анализа эталонов для ФХМА, определения состава синтезированных веществ.

Вспомним, что ионы-комплексообразователи характеризуются координационным числом, показывающим число атомов или атомных группировок, которые они могут связать (координировать), будучи центральным ионом в комплексном соединении. Наиболее часто координационное число равно 6 и 4, реже - 2. Лиганды характеризуются дентатностью (от лат. dentatus - зубчатый), т.е. способностью занимать определенное число координационных мест (связей) около центрального иона.

Неорганические однодентатные лиганды (ОН-, F-, CN-, NH3 и др.) ограниченно применяются в комплексометрии. Это связано с тем, что однодентатные лиганды реагируют с ионами металла с координационными числами больше единицы ступенчато, с образованием спектра промежуточных соединений. Ступенчатые константы устойчивости промежуточных соединений близки друг к другу, вследствие чего скачки титрования на ТКТ, отвечающие отдельным ступеням реакции титрования, перекрывают друг друга. В результате получается ТКТ без скачков титрования, по которой невозможно подобрать индикатор, позволяющий регистрировать момент окончания образования какого-то конкретного комплексоната из спектра образующихся.

Этого недостатка лишены полидентатные лиганды с дентатностью больше пяти. Они с ионами металла реагируют в отношении 1: 1, вследствие этого соответствующая ТКТ имеет скачок титрования и по ней можно подобрать индикатор для регистрации ТЭ в реальном титровании. Полидентатные лиганды с центральным ионом обычно образуют циклы - замкнутые атомные группировки. Для образования циклов полидентатные лиганды имеют хелатирующие (клешнеобразные при изображении на плоскости) функциональные группы, которыми они захватывают центральный ион. Получающиеся при этом комплексные соединения с одним или несколькими циклами называют хелатами (от англ. chelatе - клешня).

Титриметрические методы, основанные на применении реакции комплексообразования с получением растворимых хелатов, называют хелатометрией. Из хелатометрических методов наиболее широко используется комплексонометрия, когда титруют растворами комплексонов. Ими называют группу органических веществ, являющихся производными полиаминополикарбоновых кислот, содержащих одну или несколько аминодикарбоксильных групп - N(CH2COOH) 2. Хелаты комплексонов называют комплексонатами. С помощью комплексонов может быть определено более 60 элементов. Синтезировано большое число различных комплексонов, но в титриметрии наиболее часто имеют дело со следующими комплексонами:

1) комплексон I, нитрилотриуксусная кислота (НТУ), N(CH2COOH) 3, торговое название “трилон А”, представляющая собой тетрадендатный лиганд, кратко обозначаемый H3Y и структурной формулой

CH2COOH

HOOCH2C-N

CH2COOH

2) комплексон II, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ), (HOOCH2C) 2NCH2CH2N(CH2COOH) 2, краткое обозначение H4Y,. ЭДТУ плохо растворима (при 220C растворимость 2 г/л), является шестидентантным лигандом.

3) комплексон III, этилендиаминтетраацетат динатрия (ЭДТА), торговое название “трилон Б”, краткое обозначение Na2H2Y, структурная формула

HOOCH3C CH2COONa

N-CH2-CH2-N

NaOOCH2C CH2COOH

ЭДТА - относительно хорошо растворимая соль (при 220С растворимость 108 г/л), являющаяся, как и ЭДТУ, шестидентантным лигандом.

4) комплексон IV, диаминциклогексантетрауксусная кислота (ДЦТУ)

CH2COOH

- N

CH2COOH

CH2COOH

- N

CH2COOH

ДЦТУ образует более прочные комплексы, чем ЭДТА.

НТУ, ЭДТУ, ДЦТУ используют для решения различных химико-аналитических задач. В практике неорганических титрований 95% определений проводят с помощью ЭДТА.

В водном растворе ЭДТА гидролизуется и как ЭДТУ существует в нейтральной и щелочной среде в виде биполярного (цвиттер) - иона

- OOCH2C + + CH2 COO-

NH-CH2-CH2 - NH ,

HOOCH2C CH2COOH

условно обозначаемого H2Y2-.

Шестидентантность ЭДТА проявляется в возможности образования с катионом шести связей: двух координационных с двумя атомами азота аминогрупп и четырех главных валентных связей с четырьмя карбоксильными группами. Например, ион металла M2+ соединяется с двумя депротонированными карбоксигруппами и дополнительно связывается двумя координационными связями с атомами азота третичных аминогрупп(-N), образуя три устойчивых пятичленных цикла.