

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян

Потенциометрические реакции осаждения и  
 комплексообразования с платиновым индикаторным  
 электродом\*

Определение свинца

Фиксация момента эквивалентности особенно затруднительна в объемно-аналитических методах осаждения и комплексообразования. По этой причине реакции осаждения и комплексообразования имеют несравненно большее применение в качественном анализе. Задавшись целью возможно полнее использовать указанные реакции для целей количественного анализа, мы решили осуществить их потенциометрическим методом. В качестве индикаторного электрода нами был применен платиновый электрод, а в качестве потенциалопределяющей пары  $Fe^{3+}, -Fe^{2+}$ . Как известно, трехвалентное железо образует стабильные комплексы со многими ионами, в частности с  $F^{-}, P_2O_4^{4-}, PO_4^{3-}, C_2O_4^{2-}$  и анионами некоторых других органических кислот. Перечисленные анионы известны как осадители и комплексообразователи для ряда других ионов, что делает возможным их применение, с использованием потенциалопределяющей системы  $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$  для разработки потенциометрического определения некоторых катионов. Возможность подобного определения была доказана нами для кальция [1], бериллия [2] и т. д. В настоящей работе приводятся результаты потенциометрического определения свинца.

В описанных ниже опытах применялся раствор ацетата или нитрата свинца, титр которого устанавливался весовым методом, в виде  $PbMoO_4$ , рН раствора ацетата свинца был равен 5,63, а нитрата — 4,86. При такой кислотности титрование было неосуществимо, во-первых, потому, что трехвалентное железо потенциалопределяющей пары подвергается гидролизу, во-вторых, часть свинца, еще до начала титрования, осаждается в виде карбоната, пропускаемой через жидкость углекислотой. Начальная кислотность раствора свинца регулировалась добавлением (N уксусной или азотной кислоты) до нейтральной реакции на метилоранж). Для индицирования конечной точки титрования к исследуемому раствору добавлялась одна капля

\* В экспериментальной части принимали участие С. Довлатян и М. Экимян.

свежеприготовленного раствора ацетата или хлорида двухвалентного железа. Титрование велось на холоду, в водных и 50% водно-спиртовых растворах. Объем титруемого раствора после разбавления спиртом не превышал 70–75 мл. Измерения производились при помощи обычной компенсационной установки по Поггендорфу, со стрелочным гальванометром, чувствительностью  $0,09 \cdot 10^{-6}$ , в качестве нульинструмента и насыщенным каломельным электродом сравнения. Индикаторным электродом служила пластинка из гладкой платины, площадью примерно в  $1,5 \text{ см}^2$ . Перемешивание жидкости осуществлялось током двуокиси углерода (вместо мотора-мешалки), одновременно устраняющей влияние кислорода воздуха на титруемую систему.

### Титрование свинца оксалат-ионом

В качестве титрующей жидкости применялся 0,25N раствор оксалата аммония, причем около эквивалентной точки титрование заканчивалось более разбавленным, 0,025N раствором. Было отмечено, что скачок потенциала в эквивалентной точке отчетливее и больше по величине при титровании водноспиртовых растворов (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Изменение потенциала при титровании водного уксуснокислого раствора свинца оксалатом аммония.

Мл 0,25N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	408	1,8
5,00	399	7,0
7,00	385	46,0
7,50	362	76,0
7,80	339	180,0
7,90	321	380,0
7,95	302	300,0
8,00	287	420,0
8,05	266	100,0
8,15	256	250,0
8,20	244	—

Таблица 2

Изменение потенциала при титровании уксуснокислого 50% водноспиртового раствора свинца оксалатом аммония

Мл 0,25N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	377	12,7
3,60	331	40,0
3,80	323	40,0
4,00	315	100,0
4,02	313	300,0
4,04	307	300,0
4,06	301	500,0
4,08	291	1450,0
4,10	262	500,0
4,14	242	500,0
4,16	332	250,0
4,18	227	—

Величина скачка делается еще заметнее при титровании растворов, для предварительного подкисления которых применялась не уксусная, а азотная кислота (см. табл. 3).

Таблица 3

Изменение потенциала при титровании азотнокислого 50% водно-спиртового раствора свинца оксалатом аммония.

Мл 0,25N раствора $(NH_4)_2C_2O_4$	E мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	596	40,0
3,63	490	89,0
3,90	466	190,0
4,00	447	1200,0
4,04	399	2980,0
4,09	250	3400,0
4,10	216	500,0
4,15	191	320,0
4,20	175	

Предварительное подкисление раствора свинца следует производить осторожно, т. к. оксалат свинца растворим уже при  $pH = -3,5$ , о чем говорят данные таблицы 4 (опыты №№ 10, 11, 12.)

Было установлено также, что присутствие ацетатов щелочных металлов не мешает в концентрации до 0,5—1,0N, хотя скачок потенциала делается меньшим по величине. При дальнейшем повышении концентрации щелочных ацетатов получают пониженные результаты, вероятно в связи с обра-

зованием соответствующих комплексов. Сводные данные титрования свинца оксалатом аммония приведены в табл. 4, а графически процесс титрования показан на рисунке 1.

Таблица 4

Титрование свинца оксалатом аммония

Взято Pb в гр	Объем титруемого раствора	Нормальность титруемого раствора	Нормальность раствора $(NH_4)_2C_2O_4$	pH в точке эквивалентности	Найдено Pb в гр	Ошибка в %
0,1059	20	0,0510	0,25	4,70	0,1059	$\pm 0,00$
0,1059	45	0,0227	0,25	4,8	0,1057	-0,19
0,1059	45	0,0227	0,25	4,7	0,1058	-0,10
0,1059	45	0,0227	0,25	4,7	0,1060	+0,10
0,0424	40	0,0100	0,05	4,3	0,0423	-0,24
0,0318	40	0,0076	0,05	4,9	0,0319	+0,31
0,0212	40	0,0050	0,05	3,9	0,0213	+0,47
0,01185	70	0,0016	0,05	3,9	0,0118	-0,42
0,00531	50	0,0010	0,01	4,0	0,00532	+0,19
0,1059	60	0,0170	0,25	3,6	0,1019	-3,77
0,1059	70	0,0146	0,25	3,2	0,1016	-4,06
0,1059	60	0,0170	0,25	3,5	0,1019	-3,77

В дополнение ко всему было поставлено титрование свинца оксалат-ионом с хингидронным индикаторным электродом. Полученные результаты, приведенные в виде графика на рис. 2, говорят о том, что pH

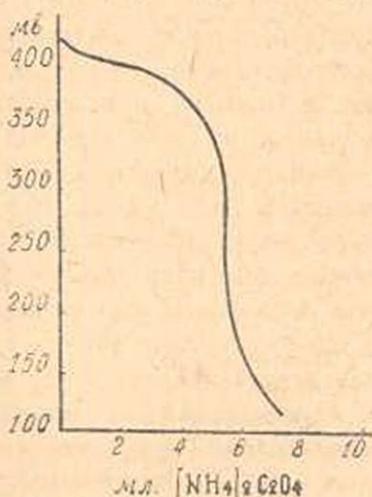


Рис. 1. График титрования нитрата свинца оксалатом аммония (ферро-ферри электрод).

в точке эквивалентности не претерпевает изменений от прибавления избытка титрующего реактива. Таким образом, заметный скачок по-

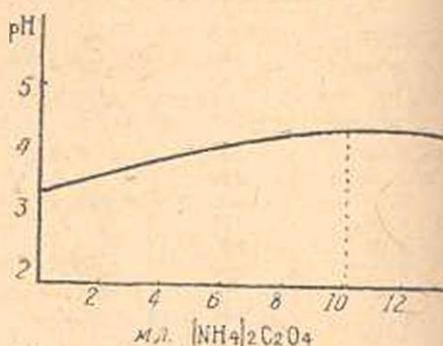


Рис. 2. График титрования нитрата свинца оксалатом аммония (хингидронный электрод); x — точка эквивалентности.

тенциала в конечной точке есть результат не гидролитической реакции осаждения, а здесь имеется довольно благоприятное соотношение между константой растворимости оксалата свинца и константой устойчивости оксалатного комплекса железа.

## II. Титрование свинца пирофосфат-ионом

Для титрования применялся 0,2N раствор пирофосфата натрия. Титр последнего устанавливался весовым методом. Титрованию подвергался 0,1N раствор нитрата свинца.

Для индицирования конечной точки добавлялась одна капля 1N раствора  $\text{FeCl}_3$ , содержащая следы  $\text{Fe}^{3+}$ . В остальном условия опытов те же, что и в случае титрования свинца оксалат-ионом. Изменения потенциала, наблюдаемые в процессе титрования водного раствора нитрата свинца пирофосфатом, приведены в табл. 5, а соответствующий график — на рис. 3.

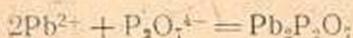
Из приведенной таблицы и графика видно, что в процессе тит-

Таблица 5

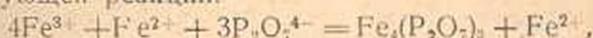
Изменения потенциала при титровании азотинокислого водного раствора свинца пирофосфатом натрия.

Мл. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	502,5	3,65
6,00	480,6	28,05
8,00	434,5	47,00
9,50	353,9	114,50
9,70	331,0	374,00
9,75	312,3	540,00
9,80	285,3	354,00
9,85	267,6	224,00
9,91	254,1	138,30
10,00	241,7	98,50
10,20	222,0	29,70
10,53	211,6	11,50
11,00	206,4	

рования наблюдается небольшой, но ясно выраженный скачок потенциала. Последний наступает точно в эквивалентной точке, согласно уравнению:



при индицирующей реакции:



причем достоверность последней реакции была доказана отдельным экспериментом.

При дальнейшем добавлении пирофосфата второй скачок не наблюдается, иначе говоря свинец с пирофосфат-ионом не образует комплекса заметной стабильности.

Потенциал устанавливается медленнее, чем при титровании оксалат-ионом, особенно в эквивалентной точке. Титрование 50% вод-

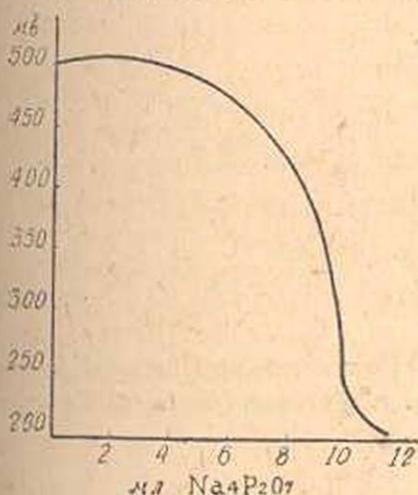


Рис. 3. График титрования нитрата свинца пирофосфатом натрия (ферро-ферри электрод).

Таблица 6  
Изменение потенциала при титровании азотнокислого 50% водно-спиртового раствора свинца пирофосфатом натрия

Мл раствора Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta E}$
0,00	201,6	8,50
6,80	143,6	163,5
7,00	110,9	76,00
7,20	95,7	302,0
7,25	80,6	352,0
7,30	63,0	152,0
7,35	55,4	252,0
7,40	42,8	126,0
7,45	36,5	126,0
7,50	30,2	25,0
7,60	27,7	28,2
8,00	16,4	32,8
8,50	0,0	

но-спиртовых растворов свинца пирофосфат-ионом привело к сравнительно худшим результатам, а именно — скачок потенциала в эквивалентной точке получается меньше (см. табл. 6).

Поэтому мы остановили свой выбор на водном растворе. Было показано, что оптимальный для данного титрования pH находится в интервале 3,5—4,5 (см. таб. 7.).

Можно кислотность исследуемого раствора довести до pH=3, но за счет уменьшения скачка потенциала. Одновременное присутствие ацетатов приводит к пониженным результатам. При значительном количестве ацетатов скачок потенциала в эквивалентной точке не наблюдается. О точности результатов титрования свинца пирофосфат-ионом можно судить по данным табл. 7.

Ход титрования свинца пирофосфат-ионом был исследован также и хингидронным электродом. В отличие от оксалат-иона, избыток пирофосфат-иона вызывает заметное изменение pH раствора

Титрование свинца пирофосфатом натрия

№ пп.	Взято Pb в гр	Получено по потенциалом. методом Pb в гр	Объем титруемого раствора в мл	Нормальность раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Объем затрат. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в мл	pH	°/о ошибки
1	0,1040	0,10392	10	0,2047	4,9	5,2	0,076
2	0,1040	0,10371	10	0,2047	4,89	5,17	0,27
3	0,1043	0,10456	10,03	0,2047	4,93	5,2	0,23
4	0,1560	0,15546	15	0,2047	7,33	5,49	0,34
5	0,1570	0,15631	15,1	0,2047	7,37	5,9	0,46
6	0,2080	0,20742	20	0,2047	9,78	4,17	0,27
7	0,2080	0,20721	20	0,2047	9,77	—	0,37
8	0,2080	0,20573	20	0,2047	9,70	4,2	1,1
9	0,2080	0,20678	20	0,2047	9,75	2,9	0,58
10	0,2080	0,20615	20	0,2047	9,72	4,13	0,88
11	0,2080	0,20742	20	0,2047	0,78	4,3	0,27
12	0,1560	0,15631	15	0,2047	7,37	—	0,19

в эквивалентной точке, что и отмечается скачком на приведенном графике (рис. 4). Следовательно, при титровании свинца пирофосфатом мы имеем дело с гидролитической реакцией осаждения и последним обстоятельством следует объяснить сравнительно небольшой скачок потенциала в конечной точке. По этой же причине ацетаты, буферизуя раствор, устраняют скачок. Второй причиной малого скачка является некоторая растворимость пирофосфата свинца.

Кроме оксалата и пирофосфата, в качестве титрующей жидкости были применены фосфат и фторид натрия. Однако, ввиду заметной растворимости фосфата свинца в интервале pH 3,5—4,0 скачок потенциала в эквивалентной точке не наблюдается. Повысить же pH титруемого раствора невозможно, т. к. при более высоком pH будет неприменима индицирующая, потенциалопределяющая пара.

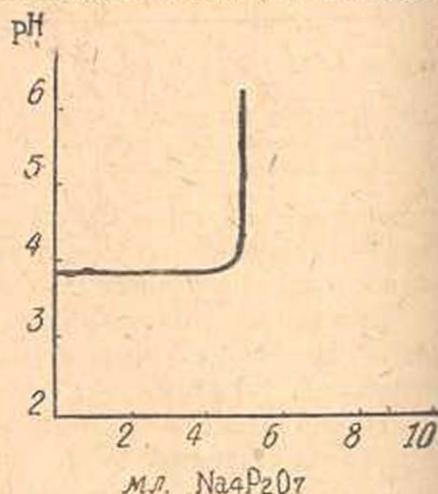


Рис. 4. График титрования нитрата свинца пирофосфатом натрия (книгидроный электрод); х — точка эквивалентности

Как известно, в растворе, содержащем хлор-ион, свинец образует с F-ионом осадок  $PbClF$ . На этом и было основано применение фтористого натрия, предварительно насыщенного хлористым калием. Полученные результаты убедили нас в том, что фтор-ион применим для титрования свинца, только при работе с концентрированными растворами (0,5N NaF). По этой причине мы не останавливаемся на детальном описании этого метода.

Таким образом, потенциометрическое определение свинца с применением платинового индикаторного электрода и потенциалопределяющей пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  осуществимо как оксалат-ионом, так и пирофосфат-ионом, но практический интерес представляет, повидимому, титрование свинца оксалатом.

### В ы в о д ы

1. При титровании свинца оксалат-ионом, с применением потенциалопределяющей системы  $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$ , потенциал устанавливается быстро и эквивалентная точка легко определяется. Присутствие заметных количеств ацетатов не мешает указанному титрованию.

2. При титровании свинца пирофосфатом, с применением той же потенциалопределяющей системы, потенциал устанавливается сравнительно медленнее, но скачок потенциала наблюдается опять-таки в эквивалентной точке. Присутствие ацетатов мешает определению конечной точки.

3. Потенциометрическое определение свинца фосфат-ионом и фтор-ионом практического значения не имеет.

Ереванский Государственный Университет  
им. В. М. Молотова.

Поступило 10 II 1950.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян—Заводская лаборатория, № 6, стр. 543, 1946.
2. В. М. Тараян—Заводская лаборатория, № 5, стр. 554, 1947.

### Վ. Մ. Թառաշյան

ՆԱՏԵՑՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻՑԻՈՍԵՏՐԱԿԱՆ ՌԵ-  
ԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՊԼԱՏԻՆԵ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂՈՎ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որպես նստեցման և կոմպլեքսադաշխյան պոտենցիոմետրական սե-  
սիցիաների կիրառման օրինակ, մենք իրադարձել ենք կապարի պոտեն-  
ցիոմետրական որոշումը օքսալատ-, պիրոֆոսֆատ- և ֆտոր- իոններով. որ-  
պես պոտենցիալ դաշխյան սխեմա հանդիսացել է  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , իսկ որպես  
ինդիկատորային էլեկտրոդ ծառայել է պլատինե էլեկտրոդը:

Կարգարի ստուգողական սրտուրի նշանը հանդիսանում է  
 հեռավար սրտուրի հանդիսանումը, որի հարկը հարկարի սրտուրի  
 1. Օրգանա-տեսի կարգարի ստուգողական սրտուրի հան-  
 դակ ստուգողական կարգարի հարկը հարկարի սրտուրի հան-  
 արից է:  
 Տեղի քանակարից ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 2. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 3. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 4. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 5. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 6. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 7. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 8. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 9. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը  
 10. Պրոֆեսիոնալ ստուգողական սրտուրի հանդիսանումը