

В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян

Поведение индикаторного ферри-ферро электрода при потенциометрическом определении алюминия фторидным методом

Фторидный метод потенциометрического определения алюминия является фактически единственным методом непосредственного его определения [1]. В основу определения положена следующая реакция комплексообразования:



Для индицирования конечной точки титрования к титруемому раствору прибавляют одну каплю раствора FeCl_2 , содержащего следы окиси железа. Поэтому потенциал индикаторного электрода, определяемый

отношением $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$, подчиняется известному уравнению:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Скачок потенциала в конечной точке титрования обуславливается реакцией:



Эта реакция имеет место только после завершения аналогичной реакции для алюминия.

Ввиду широкого применения рассматриваемого метода возникает необходимость в детальном рассмотрении особенностей указанной окислительно-восстановительной индикаторной системы.

Авторы метода [1], впервые применявшие при определении алюминия ферри-ферро систему в качестве индикаторной, не учли того обстоятельства, что потенциал рассматриваемой системы может закономерно изменяться не только в зависимости от концентрации фтор-иона, но и вследствие изменения рН исследуемого раствора [3]. В связи с этим ранее нами было показано, что скачок потенциала в конечной точке титрования алюминия фтор-ионом является функцией рН титруемого раствора [4]. Тогда возникает вопрос — в какой мере

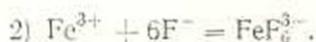
* Фактически при титровании образуется соединение такого же химического состава, какой установили И. В. Танаишев и Ю. Л. Лельчук [2] для криолита, а именно: $11 \text{ NaF} \cdot 4 \text{ AlF}_3$.

влияет на изменение потенциала в конечной точке предлагаемая авторами метода индицирующая реакция (образование фтористого комплекса железа).

Иначе говоря, результатом какой из двух возможных реакций является скачкообразное падение потенциала индикаторного электрода:



или же



Наконец, могло оказаться, что скачкообразное изменение есть суммарный эффект двух вышеприведенных реакций. Выяснению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Для выяснения влияния реакции комплексообразования окисного железа на потенциал индикаторного электрода необходимо было титрование алюминия фторидом проводить при постоянном значении рН испытуемого раствора, т. е. в забуференном растворе. В этих условиях изменение потенциала в эквивалентной точке будет следствием реакции образования криолитного комплекса железа.

Для осуществления этого опыта необходимо было в качестве буферной смеси иметь вещества, не образующие с Fe^{3+} -ионом комплексных соединений. По этой причине не могли быть применены ацетатные и фосфатные буфера. Не подходили для этого и цитратный буфер и вообще все буферные смеси органических кислот, содержащих гидроксильную группу, так как они образуют с Fe^{3+} -ионом комплексы различной устойчивости.

В связи с этим было испробовано влияние бифталатного буфера на потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -системы. Для этого сначала определялся потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -системы в 1 *N* серной кислоте (в отсутствие буфера).

Испытуемый раствор готовился следующим образом: к 5 мл 0,00976 *N* свежеприготовленного раствора сульфата закиси железа, не содержащего Fe^{3+} -иона, добавляли 0,01 *N* раствор $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ в количестве, достаточном для окисления 50% наличной закиси железа. Полученный раствор содержал окисное и закисное железо в равной концентрации. При регистрации потенциала платинового электрода, опущенного в этот раствор, было получено значение, равное 0,68 вольта (см. табл. 1, опыт 1). Измерение было повторено многократно, и данные воспроизводились с точностью до 0,005 вольта. Значение потенциала, полученное нами, вполне совпадает с приведенными в литературе значениями [5], для измерения которых была применена аналогичная методика.

Дальнейшие измерения проводились в присутствии бифталатного буфера при различных значениях рН (см. табл. 1, опыты 2—7).

Таблица 1

Влияние бифталатного буфера на потенциал Fe^{3+}/Fe^{2+} -системы

	pH бифталатного буфера	Потенциал в вольтах	Примечание
1	—	0,68	Прозрачный раствор
2	2,18	0,68	• •
3	2,18	0,68	• •
4	2,25	0,68	• •
5	2,52	0,65	Слабая опалесценция
6	2,88	0,59	Явно выраженная муть
7	3,00	0,58	Осадок

Полученные данные говорят о том, что бифталатный буфер при низких значениях pH (2,18—2,25) не образует комплексных соединений с Fe^{3+} -ионом или же последние не отличаются устойчивостью. Начиная со значения pH = 2,52, замечается образование легкой мути, а при pH = 2,88—3,00—явное образование осадка $Fe(OH)_3$. Последнее обстоятельство в свою очередь свидетельствует о том, что Fe^{3+} не образует с бифталатным буфером комплекса, в противном случае образование $Fe(OH)_3$ -осадка не должно было бы иметь места.

Как известно, теоретически потенциал Fe^{3+}/Fe^{2+} -системы от pH не зависит, но практически в растворах с незначительной концентрацией H^+ -ионов, зависимость эта проявляется в связи с наблюдающимся у гидратированных ионов железа аквагидрооксосоотношением. Этим следует объяснить падение потенциала исследуемой Fe^{3+}/Fe^{2+} -системы при значениях 2,52 и выше, где образование $Fe(OH)_3$ осадка становится заметным.

Все описанное говорит о том, что бифталатный буфер мог бы быть применен для фиксирования значения pH титруемого фторидом раствора алюминия и поэтому все дальнейшие титрования алюминия фторидом с применением ферри-ферро электрода проводились в присутствии указанного буфера при различных значениях последнего (2,47, 2,87, 3,5—см. табл. 2).

Для сопоставления приведены данные титрования алюминия ферри-ферро электродом в отсутствие буфера. Эти данные говорят о том, что в забуференном растворе скачок потенциала значительно уменьшается.

Таким образом, пользуясь одной лишь реакцией комплексообразования, можно отметить конец реакций при титровании алюминия фторидом. Однако в отсутствие буфера скачок потенциала выражен на много резче, так как на изменение

$\left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$ -отношения влияют 2 фактора: реакция комплексообразования и реакция осаждения гидроокиси.

Последняя обуславливается гидролизом избыточного NaF в конечной точке титрования и имеет место даже в отсутствие основных солей алюминия.

Таблица 2
Влияние бифталатного буфера на величину скачка потенциала в эквивалентной точке (ферри-ферро электрод)

	pH	Титруемый раствор	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ по отнош. к 1 мл
1	2,47	Раствор $AlCl_3$ бифталатн. буфер	373
2	2,87	" "	404
3	3,50	" "	401
4	Отнейтрализ на тро- песилии 00	Раствор $AlCl_3$ без буфера	2480
5	" "	" "	1785
6	" "	" "	2500
7	" "	Станд. обр. 55 (шамот) без буфера	1189
3	" "	" "	1480
9	" "	" "	1150
10	" "	" "	1610

Если учесть величину произведения растворимости осадка $Fe(OH)_2$ и константу нестойкости фторидного комплекса железа, станет ясным, что реакция осаждения может иметь большое влияние на скачок потенциала в эквивалентной точке.

В ы в о д ы

1. При титровании алюминия фторидом в забуференном растворе эквивалентная точка может быть отмечена с помощью индицирующей реакции:



при этом скачок потенциала в конечной точке сильно уменьшается.

2. В отсутствие буфера скачок потенциала индикаторного ферри-ферро электрода в основном обусловлен реакцией гидролиза Fe^{3+} , при одновременно протекающей реакции комплексообразования.

Поступило 8 IX 1954

Л И Т Е Р А Т У Р А

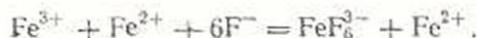
1. Treadwell W. D., Bernasconi E. Helv. chim. Acta 13, 500 (1930).
2. Таманаев И. В. и Лельчук Ю. Л. ЖАХ, II, 2, 93 (1947).
3. Крюков П. А. и Асеевич Г. П. Труды Ленинградского отделения Всесоюзного научно-исследов. ин-та удобрений, агротехники и агропочвоведения за 1933 г., вып. 17, стр. 135.
4. Тараян В. М. и Овсепян Е. Н. ЖАХ за 1954 г.
5. Smith G. F. and Getz C. A. Indust. and engineering chemistry Analytical edition 10, 191 (1938).

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆԵ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆԵ

ԻՆԴԻԿԱՏՈՐԱՅԻՆ ՖԵՐՐԻ-ՖԵՐՐՈՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ՎԱՐՔԸ ՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ՄԵՓՈՂՈՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՊՈՏԵՆՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այլուսինիումի պոտենցիոմետրիկ որոշման ժամանակ այլուսինիումի ինը ֆտորիդով տիտրելիս բուֆերականացված լուծույթում տիտրման վերջակետը կարող է հեշտությամբ նշվել հետևյալ ինդիցող սեակցիայի օգնությամբ՝



Նշված պայմաններում պոտենցիալի թափվոր էկվիվալենտ կետում զգալի չափով փոքրանում է:

Բուֆերի բացակայությամբ ինդիկատորային ֆերրի-ֆերրո էլեկտրոդով տիտրելիս պոտենցիալը հիմնականում պայմանավորվում է Fe^{3+} -ի հիդրոլիզի սեակցիայով, ինչպես նաև միաժամանակ ընթացող կամպլեքսացոյացման սեակցիայով: