

Nếu dung dịch chỉ có muối  $\text{Fe}^{3+}$  (không lẫn  $\text{Fe}^{2+}$ ) thì khi cho dư  $\text{NH}_3$  phải thu được kết tủa màu đỏ, nếu thấy màu đen hoặc gần như đen thì chứng tỏ đã lẫn  $\text{Fe}^{2+}$ . Tốt hơn là bỏ đi làm lại, hoặc trước khi nung thì tẩm  $\text{HNO}_3$  đặc để oxy hoá  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (sai số âm).

- Dung dịch  $\text{NH}_3$  đặc để lâu trong bình thủy tinh thường có lẫn một phần oxit silic trước khi dùng phải lọc (sai số dương).

- Vì kết tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  rất ít tan nên có thể rửa bằng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nhiều lần cho đến khi hết ion  $\text{Cl}^-$  (dùng  $\text{AgNO}_3$  thử). Lưu ý acid hoá nước rửa bằng vài giọt  $\text{HNO}_3$  rồi mới nhỏ  $\text{AgNO}_3$  (sai số dương).

*b. Cách tiến hành:*

- Lấy cốc cỡ 100 ml cho vào 5 ml  $\text{HCl}$  đặc, 3 ml  $\text{HNO}_3$  đặc. Đặt đĩa thủy tinh vào cốc, đậy bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng. Tráng đĩa thủy tinh, kính đồng hồ và thành trong của cốc bằng nước cất sao cho thể tích dung dịch trong cốc không vượt quá 20 – 30 ml.

- Khuấy liên tục và đổ nhanh 10 ml  $\text{NH}_3$  đặc (loại 25%) phải thấy mùi  $\text{NH}_3$ , tiếp tục khuấy và đổ vào đó 50 ml nước cất nóng. Tiếp tục đun 10 phút rồi bắt đầu lọc gạn lên giấy lọc bằng trắng. Rửa bằng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2% đến khi hết ion  $\text{Cl}^-$  (1 giọt  $\text{AgNO}_3$  1% cho vào 5ml nước rửa đã acid hóa bằng  $\text{HNO}_3$ ). Sau cùng chuyển định lượng toàn bộ kết tủa lên giấy lọc, dùng đĩa thủy tinh đầu bịt cao su và một mẫu giấy lọc không tàn lau sạch vết kết tủa còn bám trên thành cốc. Gói giấy lọc và chuyển sang chén sứ đã nung trước ở  $900^\circ\text{C}$  và đã cân trước khối lượng  $m_1$  (g). Nung từ từ ở  $900^\circ\text{C}$  cho đến khi khối lượng  $m_2$  (g) không đổi. Kiểm tra sự có mặt của oxyd sắt từ bằng nam châm.

Tính số gam sắt có trong mẫu.

**3. Phân tích mẫu: Xác định nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  trong mẫu phòng thí nghiệm (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm).**

## II. Câu hỏi:

1. Nêu tác dụng của sự làm muối kết tủa  $\text{BaSO}_4$ , nếu kéo dài có hại không ?
2. Nếu sơ ý để cho một phần  $\text{BaSO}_4$  biến thành  $\text{BaS}$  thì xử lý như thế nào ?
3. Từ các điều kiện cụ thể của việc xác định  $\text{Fe}^{3+}$  hãy nêu các quy tắc chung nhất để thu được một kết tủa vô định hình tinh khiết và dễ lọc.

## Bài 8. PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON

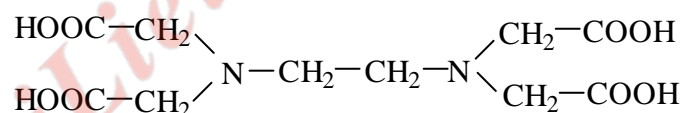
### I. Tóm tắt lý thuyết:

#### 1. Nguyên tắc:

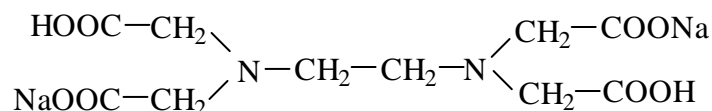
Các phương pháp chuẩn độ phức chất dựa trên phản ứng tạo phức của các chất. Có nhiều phương pháp chuẩn độ phức chất nhưng trong phân tích thể tích người ta thường dùng nhất là phương pháp Complexon.

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên khả năng tạo phức bền giữa ion kim loại cần xác định với các thuốc thử hữu cơ complexon. Các phản ứng này thỏa mãn các điều kiện của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Vì vậy phương pháp này rất phổ biến

Complexon là tên gọi chung của các dẫn xuất của các acid aminopolycarboxylic, có nhiều loại complexon nhưng trong phân tích thường dùng complexon III (còn gọi là EDTA) là acid EtylenDiaminTetraAcetic viết tắt  $H_4Y$



Nhưng do  $H_4Y$  ít tan trong nước nên trong thực tế người ta hay dùng muối dinatri của nó gọi là complexon III (còn gọi là Trilon B) viết tắt  $Na_2H_2Y$



Trong phương pháp này cần phải sử dụng những chất chỉ thị màu kim loại để nhận ra điểm tương đương. Như vậy khi cho chỉ thị vào dung dịch cần phải phân tích thì ion kim loại cần xác định sẽ phản ứng với chỉ thị tạo thành một phức có màu. Khi chuẩn bằng  $H_2Y^{2-}$  thì thuốc thử này sẽ đẩy chỉ thị ra khỏi phức màu vừa tạo thành để tạo thành phức  $MeY^{2-}$  không màu bền hơn. Như vậy ở điểm cuối của phép chuẩn độ, chất chỉ thị màu kim loại ở dạng tự do sẽ được giải phóng ra. Vì vậy khi dung dịch chuyển từ màu của phức giữa chỉ thị với kim loại sang hẳn màu của chỉ thị tự do thì đó là thời điểm kết thúc chuẩn độ. Do đó điều kiện cần thiết cho việc chuẩn complexon trực tiếp là hằng số bền của phức giữa kim loại với  $H_2Y^{2-}$  phải lớn hơn độ bền của phức giữa kim loại với chỉ thị.

Dù các ion kim loại có hóa trị khác nhau nhưng 1 ion gam kim loại luôn luôn tương tác với 1 ion gam complexon III đồng thời giải phóng ra  $2H^+$ .



Cho nên đương lượng gam của kim loại và complexon đều bằng phân tử lượng của chúng chia cho 2.

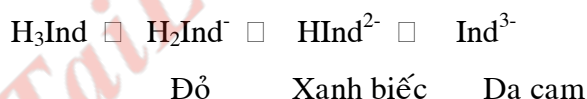
## 2. Các chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ complexon:

Để nhận ra điểm tương đương trong phương pháp complexon người ta hay dùng nhất là các chỉ thị màu kim loại, đó là những chất màu hữu cơ có khả năng tạo với ion kim loại phức có màu, và trong những điều kiện xác định màu của phức đó khác với màu của chất chỉ thị tự do.

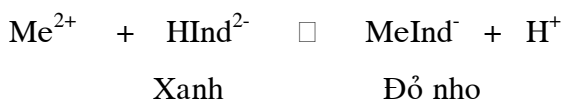
Các chất chỉ thị màu kim loại thường là những acid yếu hoặc baz yếu, vì vậy màu của chỉ thị cũng phụ thuộc vào pH của dung dịch. Do đó khi chuẩn một ion kim loại nào đó bằng phương pháp complexon cần chọn pH thích hợp để phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và complexon III xảy ra hoàn toàn và màu của chỉ thị tự do phải tương phản với màu của phức giữa nó với ion kim loại để dễ nhận ra điểm tương đương vì thế cần dùng những dung dịch đệm. Những chỉ thị thường dùng gồm:

### a. Eriocrom T đen

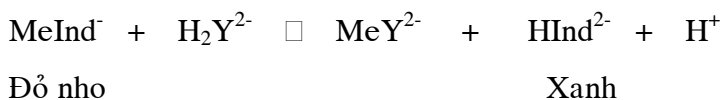
(ETOO hoặc NET) là một đa acid yếu ký hiệu là  $H_3Ind$ . Trong dung dịch nước nó phân ly và có màu thay đổi theo pH



Trong khoảng pH từ 7 ÷ 11 chỉ thị này tồn tại ở dạng  $HInd^{2-}$  có màu xanh còn phức của các ion kim loại với chỉ thị có màu đỏ (sự chuyển màu đỏ- xanh hoặc xanh - đỏ là tương phản) vì vậy khi dùng chỉ thị này người ta hay tiến hành ở môi trường pH = 10. Ở pH này chỉ thị ( $HInd^{2-}$ ) sẽ tạo với ion kim loại phức có màu đỏ nho



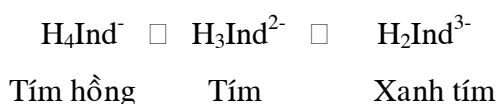
Khi chuẩn bằng complexon III phức  $MeInd^-$  bị phá vỡ ion kim loại kết hợp với complexon III tạo thành 1 phức bền hơn còn  $HInd^{2-}$  được giải phóng ra và tích lũy lại trong dung dịch làm cho dung dịch có màu xanh



Vậy kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh biếc, để duy trì pH từ 8 ÷ 10 người ta thường dùng hệ đệm  $NH_4OH - NH_4Cl$

### b. Murexit:

Thường viết tắt là  $H_4Ind^-$  trong nước nó phân ly như sau:



Khi pH < 9: chỉ thị có màu tím

pH > 9: chỉ thị có màu xanh tím

Tùy theo những kim loại khác nhau mà phức tạo thành giữa chỉ thị này với ion kim loại sẽ có màu khác nhau, chẳng hạn chỉ thị này sẽ tạo với  $\text{Ca}^{2+}$  một phức có màu đỏ, với  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  sẽ tạo phức có màu vàng. Vì vậy để tạo sự chuyển màu tương phản thì khi chuẩn  $\text{Ca}^{2+}$  bằng complexon III với chỉ thị murexit nên tiến hành ở môi trường pH > 9 thì sẽ kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ đỏ sang xanh tím, đôi khi tiến hành ở những pH = 9 sẽ chuyển từ màu đỏ sang tím. Khi chuẩn  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  thì tiến hành ở môi trường pH < 9 (cụ thể từ 7 ÷ 8) thì kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ vàng sang tím.

c. Xylenol cam :

Viết tắt là  $\text{H}_6\text{Ind}$



Cam      Vàng      Vàng      Vàng      Đỏ tím      Tím      Chàm

Ở pH từ 1 đến 6 chất chỉ thị có màu vàng. Hầu hết phức của kim loại với chỉ thị này có màu đỏ hoặc tím. Vì vậy phép chuẩn độ complexon với chỉ thị này thường được tiến hành ở pH trong khoảng từ 1 đến 6.

d. PAN:

Viết tắt là  $\text{H}_2\text{Ind}^+$

Trong khoảng pH khá rộng (từ 1 đến 6) chất chỉ thị tự do có màu vàng trong khi đó phức của kim loại với chỉ thị có màu đỏ hoặc hồng. Vì vậy phép chuẩn độ complexon với chỉ thị này thường được tiến hành ở pH trong khoảng từ 1 đến 6.

e. PAR:

Viết tắt là  $\text{H}_3\text{Ind}^+$

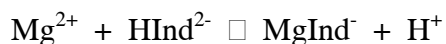
Trong khoảng pH khá rộng (từ 1 đến 11,5) chất chỉ thị tự do có màu vàng trong khi đó phức của kim loại với chỉ thị có màu đỏ hoặc đỏ nho.

## II. Thực hành:

### 1. Xác định nồng độ $\text{Mg}^{2+}$ :

a. Nguyên tắc :

Dùng dung dịch complexon III có nồng độ chính xác chuẩn độ dung dịch  $\text{Mg}^{2+}$  ở pH = 10, dùng eriocrom T đen làm chỉ thị :



đỏ nho

xanh

b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch  $\text{Mg}^{2+}$  cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm vào đó 1,5 ml dung dịch đệm  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ , 1 hạt đậu chỉ thị Eriocrom T đen (theo tỉ lệ  $\text{NaCl} : \text{Eriocrom T đen}$  là 100:1). Lắc đều dung dịch có màu đỏ nho. Từ

**2. Xác định  $Zn^{2+}$  :**

*b. Với chỉ thị Xylenol cam*

Chuẩn độ trực tiếp  $Zn^{2+}$  bằng dung dịch ComplexonIII với chỉ thị Xylenol da cam tại môi trường đệm acetat ( pH = 5):



Dùng pipet lấy 10 mL dung dịch  $Zn^{2+}$  vào bình tam giác 250 ml, thêm vào 2 ml đệm acetat (pH = 5), 2 – 3 giọt chỉ thị Xylenol cam 1%. Chuẩn độ bằng dung dịch Complexon III tới khi dung dịch chuyển màu từ đỏ tím sang vàng chanh (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

a. Với chỉ thị Xylenol cam:

Chuẩn độ trực tiếp  $Pb^{2+}$  bằng dung dịch ComplexonIII với chỉ thị Xylenol cam tại môi trường đệm acetat (pH = 5):



Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch  $\text{Pb}^{2+}$  vào bình tam giác 250 ml, thêm vào 2ml đệm acetat (pH = 5), 2 – 3 giọt chỉ thị Xylenol cam 1%. Chuẩn độ bằng dung dịch ComplexonIII tới khi dung dịch chuyển màu từ đỏ tím sang vàng chanh (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

*b. Với chỉ thị Eriocrom T đen:*

Việc chuẩn độ bằng complexon III phải tiến hành trong môi trường kiềm. Nhưng môi trường kiềm kết tủa, cần cho vào muối của axit tactric  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  hoặc triethanolamin  $\text{N}(\text{OH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , nhưng trong điều kiện này sự chuyển màu của chất chỉ thị Eriocrom T đen ở điểm tương đương không rõ.