

Príspevok k stanoveniu bodu ekvivalencie a súčiny rozpustnosti pri rádiometrických a im podobných zrážacích titráciách

J. KLAS

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

V práci sa uvádza teória zrážacích titrácií typu $mA + nB = A_mB_n$ z aspektu možnosti priameho stanovenia bodu ekvivalencie najmä v oblasti zriedených roztokov, keď obvyklé metódy sa nemôžu použiť, ako aj z hľadiska možnosti stanovenia súčiny rozpustnosti zrazeniny na základe tých istých experimentálnych údajov, pomocou ktorých možno stanoviť ekvivalentnú spotrebu titračného činidla. Predpokladá sa, že proces titrácie sa môže sledovať rádiometrickými a im podobnými fyzikálnochemickými metódami.

V práci [1] sme sa zaoberali teóriou stanovenia bodu ekvivalencie, ako aj súčasným stanovením súčiny rozpustnosti zrazeniny pri zrážacej titrácii typu $A + B = AB$. Problematika sa uvádzala z takého aspektu, aby rozpustnosť zrazeniny neovplyvňovala na stanovenie ekvivalentnej spotreby titračného činidla. Teóriu zrážacích titrácií z hľadiska konduktometrických, polarometrických (amperometrických), spektrofotometrických a iných úsekovo lineárnych titračných kriviek v klasickom profile uvádzajú J. A. Goldman a L. Meites [2]. Problematika v ich podaní sa týka stanovenia extrémov na titračných krivkách platných pre reakciu typu $mA + nB = A_mB_n$. Predpokladajú, že meraná veličina okrem koncentrácie reagujúcich iónov závisí aj od koncentrácie iných iónov prítomných v titrovanom roztoku. V takomto zmysle všeobecnejší aspekt problematiky zrážacích titrácií sa stáva ešte zložitejším, ak okrem reagujúcich látok sa uvažujú ešte iné látky, ktoré v konkrétnom prípade titrácie môžu byť prítomné v roztoku. Tieto sa síce reakcie nemusia zúčastňovať, ale ich prítomnosť môže mať vplyv na titračnú krivku, keď meraná veličina je integrálnou charakteristikou titrovaného roztoku. V dôsledku toho sa titračné krivky a ich interpretácia stávajú zložitými. Extrémy titračných kriviek nie sú totožné s bodmi ekvivalencie a lineárne úseky titračných kriviek sú viac alebo menej oprávnenými aproximáciami nelineárnych titračných kriviek, akými tieto sú v skutočnosti [3, 1]. V prípade označenia jedného (alebo obidvoch) reagujúceho iónu rádioaktívnym izotopom možno sledovať jeho koncentráciu, resp. jej úmernú veličinu počas titrácie nezávisle od ostatných ne-reagujúcich zložiek. Tento prípad môže nastať aj pri polarometrických, amperometrických a iných titráciách, ktoré majú úsekovo lineárne titračné krivky [3, 4—6]. V takomto prípade sa môže na problematiku stanovenia bodu ekvivalencie nazerať z principiálne iných a takisto prakticky významných pozícií: Premenné veličiny procesu titrácie sa môžu vyjadrovať v takých súradniciach,

v ktorých exaktná titračná krivka sa vyjadruje priamkou nezávisle od koncentrácie titrovaného roztoku a súčinu rozpustnosti zrazeniny. Bod ekvivalencie a súčin rozpustnosti zrazeniny spolu s inými konštantami titrácie (pôvodný objem a počiatočná koncentrácia reagujúcich látok) vystupujú vo forme parametrov priamky a môžu sa experimentálne stanoviť. V tejto práci sa budeme zaoberať problematikou zrážacích titrácií podľa reakcie typu $mA + nB = A_mB_n$ z vyššie uvedeného hľadiska.

Teoretická časť

Ak pri titracii vzniká zrazenina A_mB_n podľa reakcie typu



po pridaní objemu v titračného činidla o molárnej koncentrácii b_0 reagujúceho iónu B do titrovaného roztoku o pôvodnom objeme v_0 a o molárnej koncentrácii a_0 iónu A na základe látkovej bilancie [1] sa môže napísať vzťah

$$n[a_0v_0 - [A](v_0 + v)] = m[b_0v - [B](v_0 + v)] \quad (2)$$

Vyjadrením bodu ekvivalencie podľa jeho exaktnej definície $v_E = na_0v_0/m b_0$ (v ktorom titrovaný roztok s ohľadom na reagujúce ióny má také isté zloženie ako zrazenina A_mB_n $[A]/m = [B]/n$), ďalej faktoru zriedenia $k = (v_0 + v)/v_0$ [7] a funkcií, ktoré sa môžu experimentálne sledovať v priebehu titrácie rádiometrickými a im podobnými fyzikálnochemickými metódami:

$$S_A = [A]/a_0; \quad S_B = [B]/b_0, \quad (3)$$

a dosadením týchto veličín do rovnice (2) dostávame po úprave vzťah pre bod ekvivalencie:

$$v_E = (v - kv_0S_B)/(1 - kS_A) \quad (4)$$

Pri sledovaní koncentrácie iba jedného z reagujúcich iónov môže sa jedna z funkcií S_A alebo S_B eliminovať pomocou vzťahu pre súčin rozpustnosti zrazeniny:

$$K_s = [A]^m[B]^n = S_A^m S_B^n a_0^m b_0^n \quad (5)$$

V prípade, že rádioaktívnym izotopom je označený titrovaný ión A, podľa (4) a (5) dostaneme rovnicu pre bod ekvivalencie v tvare

$$v_E = (v - kv_0 K_s^{1/n} S_A^{-m/n} a_0^{-m/n} b_0^{-1}) / (1 - kS_A) \quad (6)$$

alebo po úprave

$$S_A^{m/n} v/k = v_E S_A^{m/n} (1/k - S_A) + K_s^{1/n} v_0 / (a_0^{m/n} b_0) \quad (7)$$

Znázornením procesu zrážacej titrácie indikovanej na základe iónu A v súradniciach

$$x = S_A^{n/m} v/k \quad y = S_A^{n/m} (1/k - S_A) \quad (8)$$

dostávame titračnú krivku v tvare priamky $y = v_E x + y_0$, ktorej smernica $dy/dx = v_E$. Úsek na osi y pri $x = 0$: $y_0 = K_s^{1/m} v_0 / (a_0^{n/m} b_0)$. Uvedené konštanty priamky sa môžu stanoviť graficky, resp. metódou najmenších štvorcov, ak sa meria viacej bodov titračnej krivky, alebo na základe dvoch bodov, podobne ako sa opisuje v práci [1].

Ak je aktívny ión titračného činidla B podľa (4) a (5), možno bod ekvivalencie vyjadriť rovnicou

$$v_E = (v - kv_0 S_B) / (1 - k K_s^{1/m} S_B^{-n/m} b_0^{1/m} a_0^{-1}) \quad (9)$$

Uvedená rovnica sa môže upraviť na tvar

$$(v - kv_0 S_B) S_B^{n/m} / k = S_B^{n/m} v_E / k - n K_s^{1/m} v_0 / [m b_0^{(m-n)/m}]. \quad (10)$$

Z rovnice je takisto evidentné, že po znázornení premenných veličín titrácie v súradniciach

$$x = S_B^{n/m} / k \quad y = (v/k - v_0 S_B) S_B^{n/m} \quad (11)$$

titračná krivka rovnako ako v predchádzajúcom prípade sa vyjadrí v podobe priamky, ktorej smernica sa rovná bodu ekvivalencie. Ekvivalentná spotreba titračného činidla, ako aj súčin rozpustnosti zrazeniny sa môžu vyhodnotiť analogickými postupmi ako v predchádzajúcom prípade.

Diskusia

Zisťovanie bodu ekvivalencie podľa uvedenej teórie je zložitejšie než pomocou aproximatívnych vzťahov vhodných na stanovenie konca titrácie. Jednoduchosť posledných metód vyplýva zo zjednodušenia problematiky stanovenia titračného činidla zodpovedajúceho bodu ekvivalencie, čo má za následok, že tieto metódy nemajú všeobecnú plastnosť a nemôžu sa použiť najmä pri titrácii zriedených, resp. veľmi zriedených roztokov. Uvedená teória poskytuje zrejme jedine možnú exaktnú cestu, ako principiálne rozšíriť použitie zrážacích titrácií na oblasť zriedených roztokov, keď obvyklé metódy sa nemôžu použiť a ak nie je známa spoľahlivá hodnota súčinu rozpustnosti zrazeniny. Titrácia sa navyše môže študovať komplexne, t. j. okrem bodu ekvivalencie sa súčasne môže stanoviť aj súčin rozpustnosti zrazeniny, a to aj v tom prípade, keď nie je a priori známa koncentrácia titrovaného roztoku. Ďalším kladom, ktorý sa môže pripísať uvedenej teórii, je to, že parametre titrácie sa môžu vyhodnotiť na základe ľubovoľného počtu bodov titračnej krivky a ako oprávnená metóda sa môže použiť metóda najmenších štvorcov, ktorá z mož-

ných metód bude poskytovať najpresnejšie výsledky. Vzťahy na výpočet konca titrácie vyplývajú z vyššie uvedenej teórie za predpokladu, že zrazenina je nerozpustná. Čiže ak uvažujeme limitný prípad $K_s = 0$, potom pri $v < v_E$: $S_A = S$ a $S_B = 0$ a podľa (4) a (5):

$$v_E = v/(1 - kS) \quad (12)$$

Pri $v > v_E$: $S_A = 0$ a $S_B = S$. V tomto prípade podľa rovníc (4) a (5) dostaneme:

$$v_E = v - kv_c S \quad (13)$$

Pri stanovení konca titrácie na základe dvoch ľubovoľných bodov podľa (12) a (13) a uvedených podmienok $v \geq v_E$ môžeme napísať vzťah

$$k_1 S_1 / (k_2 S_2) = (v_E - v_1) / (v_E - v_2), \quad (14)$$

podľa ktorého dostávame rovnicu pre výpočet konca titrácie:

$$v_E = (v_2 k_1 S_1 - v_1 k_2 S_2) / (k_1 S_1 - k_2 S_2) \quad (15)$$

Táto rovnica sa uvádza v prácach [8, 9] a je platná nielen pre vyhodnotenie konca titrácie pri sledovaní titrácie pomocou koncentrácie titrovaného, resp. titrujúceho iónu, prípadne obidvoch, ale aj v tom prípade, ak titrovaný ión a ión titračného činidla nie sú izovalentné ($m \neq n$). Pretože v rovnici (15) sa de facto uplatňuje len pomer S_1/S_2 , ktorý nie je závislý od konštanty úmernosti medzi koncentráciou a meranou veličinou a takisto nezávisí od ďalšej konštanty pri titracii — od počiatočnej koncentrácie a jej úmernej meranej veličiny, tieto konštanty nie je potrebné poznať. Chyba spôsobená rozpustnosťou zrazeniny, ktorá sa uplatňuje pri bežných metódach, t. j. ak koniec titrácie sa stanovuje pomocou vzťahov (12, 13 a 15), je daná chybou aproximácie vzťahu (4). Touto problematikou sa budeme zaoberať v ďalšej práci. V bode ekvivalencie ($v = v_E$) merané veličiny nadobúdajú hodnoty podľa (7) a (10):

$$S_A = \frac{m K_s^{1/(m-n)}}{a_0 m^{m/(n+m)} n^{n/(m+n)}}, \quad S_B = \frac{n K_s^{1/(m+n)}}{b_0 m^{m/(n-m)} n^{n/(m+n)}}, \quad (16)$$

podľa ktorých vyplýva známy vzťah pre rozpustnosť zrazeniny $A_m B_n$:

$$[A]/m = [B]/n = K_s^{1/(m+n)} / [m^{m/(m+n)} n^{n/(m+n)}]. \quad (17)$$

Rozpustnosť zrazeniny podľa (5) je najväčšia v bode ekvivalencie, čo je príčinou toho, že klasická titračná krivka $kS = f(v)$ sa v okolí tohto bodu najväčšími odchyľuje od lineárnej závislosti.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ПРИ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ И ИМ ПОДОБНЫХ ОСАДИТЕЛЬНЫХ ТИТРОВАНИЯХ

Я. Клас

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В статье приводится теория осадительных титрований типа $mA + nB = A_mB_n$ с точки зрения возможности прямого определения точки эквивалентности, в особенности при титрованиях сильно разбавленных растворов, а также с точки зрения определения произведения растворимости осадка на основании тех же данных эксперимента, при помощи которых определяется эквивалентный расход титрующего реагента. Предполагается, что за процессом титрования можно следить радиометрическими и им подобными физико-химическими методами. Когда при осадительном титровании в согласии с вышеприведенным уравнением в зависимости от объема титрующего реагента (v) определяется величина S_A , которую можно выразить в долях единицы и являющуюся прямо пропорциональной концентрации титруемого иона А, для точки эквивалентности действительно уравнение

$$v_E = (v - kv_0 K_s^{1/n} S_A^{-m/n} a_0^{-m/n} b_0^{-n}) / (1 - k S_A),$$

где K_s — произведение растворимости, a_0 — начальная молярная концентрация титруемого компонента, b_0 — молярная концентрация титрующего реагента, $k = (v_0 + v)/v_0$ — фактор поправки на изменения объема, v_0 — начальный объем титруемого образца. Когда переменные величины титрования выражаются в координатах

$$x = (1/k - S_A) S_A^{m/n} \quad y = S_A^{m/n} v/k,$$

тогда по вышеприведенному соотношению, титрационная кривая линейна вне зависимости от начальной концентрации титруемого компонента. Точку эквивалентности можно определить как угловой коэффициент прямой $y = v_E x + y_0$. Произведение растворимости можно определить на основании отрезка на оси y при $x = 0$ по уравнению $K_s = a_0^m b_0^n y_0^n / v_0^n$.

Если в процессе титрования измеряется величина, прямо пропорциональная концентрации титрующего иона В — S_B (которую также можно выразить в долях единицы), эквивалентный расход титрующего реагента можно выразить уравнением

$$v_E = (v - kv_0 S_B) / (1 - kv_0 K_s^{1/m} S_B^{-n/m} b_0^{-n/m} a_0^{-1}).$$

Когда S_B и v выражаются в координатах

$$x = S_B^{n/m} / k \quad \text{и} \quad y = S_B^{n/m} (v/k - v_0 S_B),$$

также получается линейное соотношение между x и y : $y = v_E x - y_0$.

Точка эквивалентности равняется dy/dx а произведение растворимости осадка можно рассчитать по уравнению $K_s = b_0^{(m+n)} m^m y_0^m / (n^m v_0^m)$.

Для расчета точки эквивалентности при титровании сильно разбавленных растворов не обязательно знать произведение растворимости осадка. Эквивалентный расход реагента определяется на основании данных, измеряемых в самом эксперименте (начальный объем пробы, объем титрующего реагента, измеряемая величина). На основа-

нии тех же самых данных, посредством которых определяется точка эквивалентности, можно определить также и произведение растворимости осадка. Приведенные математические заключения были проверены экспериментальным путем на примере титрования $\text{Tl}^+ + \text{Br}^- = \text{TlBr}$ в работе [1].

Preložil J. Klas

BEITRAG ZUR BESTIMMUNG DES ÄQUIVALENZPUNKTES UND DES LÖSLICHKEITSPRODUKTES BEI RADIMETRISCHEN UND ÄHNLICHEN FÄLLUNGSTITRATIONEN

J. Klas

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wird die Theorie der Fällungstitrationen vom Typus $m\text{A} + n\text{B} = \text{A}_m\text{B}_n$ angeführt, u. zw. vom Standpunkt der Möglichkeit einer direkten Äquivalenzpunktbestimmung besonders bei Titrationen von sehr verdünnten Lösungen, sowie auch vom Standpunkt der Möglichkeit einer Bestimmung des Löslichkeitsproduktes des Niederschlags auf Grund derselben Experimentalangaben, die zur Ermittlung des Äquivalentverbrauches der Maßflüssigkeit dienen. Es wird vorausgesetzt, daß sich der Titrationsprozeß durch radiometrische und ähnliche physikochemische Methoden verfolgen läßt. Wird bei einer Fällungstitration nach der obenangeführten Gleichung die Größe (S_{A}) in Abhängigkeit vom Volumen der Titrierflüssigkeit (v) ermittelt (S_{A} läßt sich in Brüchen von Eins ausdrücken und ist der Konzentration des titrierten Ions A proportional), so gilt für den Äquivalenzpunkt v_{E} die Beziehung

$$v_{\text{E}} = (v - kv_0 K_{\text{s}}^{1/n} S_{\text{A}}^{m/n} a_0^{m/n} b_0^{-1}) / (1 - kS_{\text{A}}),$$

wobei K_{s} das Löslichkeitsprodukt des Niederschlags, a_0 die ursprüngliche molare Konzentration der titrierten Komponente, und b_0 die molare Konzentration des Titrierreagens bedeutet; $k = (v_0 + v)/v_0$ ist ein Volumenkorrektionsfaktor und v_0 stellt das Ausgangsvolumen der titrierten Probe dar. Werden die veränderlichen Größen in den Koordinaten

$$x = (1/k - S_{\text{A}}) S_{\text{A}}^{m/n} \quad \text{und} \quad y = S_{\text{A}}^{m/n} v/k$$

ausgedrückt, so wird die Titrationskurve einen linearen Verlauf aufweisen, u. zw. unabhängig von der Ausgangskonzentration der titrierten Komponente. Der Äquivalenzpunkt läßt sich dann aus der Steigung der Geraden $y = v_{\text{E}}x + y_0$ ermitteln. Das Löslichkeitsprodukt des Niederschlags kann man aus dem Abschnitt auf der y -Achse bei $x = 0$, nach der Gleichung $K_{\text{s}} = a_0^m b_0^n y_0^n / v_0^n$ bestimmen.

Wird im Verlauf der Titration die Größe S_{B} gemessen, die der Konzentration des Ions B in der Titrierflüssigkeit proportional ist (man kann auch S_{B} in Brüchen von Eins ausdrücken) so gilt für den Äquivalentverbrauch vom Titrierreagens die Beziehung

$$v_{\text{E}} = (v - kv_0 S_{\text{B}}) / (1 - kv_0 K_{\text{s}}^{1/m} S_{\text{B}}^{-n/m} b_0^{-n/m} a_0^{-1}).$$

Drückt man S_{B} und v in den Koordinaten

$$x = S_{\text{B}}^{n/m} / k \quad \text{und} \quad y = S_{\text{B}}^{n/m} (v/k - v_0 S_{\text{B}})$$

aus, so folgt ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen x und y : $y = v_{\text{E}}x - y_0$.

Der Äquivalenzpunkt wird durch dy/dx gegeben und das Löslichkeitsprodukt läßt sich nach der Gleichung $K_s = b_0^{(m+n)} m^m y_0^n / (n^m v_0^m)$ berechnen.

Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes bei einer Titration von sehr verdünnten Lösungen ist die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes des Niederschlags nicht nötig. Der Äquivalentverbrauch vom Titrierreagens wird nur auf Grund direkter Experimentangaben ermittelt (Ausgangsvolumen der Probe, Volumen der Titrierflüssigkeit, Meßgröße). Das Löslichkeitsprodukt kann dagegen auf Grund von denselben Angaben bestimmt werden, mittels derer der Äquivalenzpunkt ermittelt wird. Die angeführten mathematischen Folgerungen wurden experimentell bei der Titration $Tl^+ + Br^- = TlBr$ nachgeprüft [1].

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Klas J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
2. Goldman J. A., Meites L., *Anal. Chim. Acta* **30**, 280 (1964).
3. Langer A., Stevenson D. P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **14**, 770 (1942).
4. Majer V., *Z. Elektrochem.* **42**, 123 (1936).
5. Kolthoff I. M., Pan Y. D., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3402 (1939).
6. Michalski E., *Wiadom. chemiczne* **14**, 411 (1960).
7. Strubl R., *Collection Czech. Chem. Commun.* **10**, 475 (1938).
8. Langer A., *Anal. Chem.* **22**, 1288 (1950).
9. Alimarin I. P., Gibalo I. M., *Zavodskaja lab.* **23**, 412 (1957).

Do redakcie došlo 18. 2. 1965
V revidovanej podobe 26. 3. 1966

Adresa autora:

Inž. Ján Klas, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánka 1.