

Stanovenie bodu ekvivalencie pri rádiometrických zrážacích titráciách na základe merania aktivity zrazenín

J. KLAS

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

V práci sa študuje rádiometrická metóda sledovania procesu zrážacej titrácie na základe teoreticky odvodennej titračnej krivky: aktivita zrazeniny ako funkcia objemu titračného činidla z hľadiska stanovenia bodu ekvivalencie.

Pri rádiometrických zrážacích titráciách sa obvykle sleduje závislosť špecifickej aktivity (prípadne aktivity rovnakých objemov) titrovaného roztoku a navrhuje sa rad metód [1—5] na vyhodnotenie bodu ekvivalencie. Okrem týchto spôsobov sa môže bod ekvivalencie stanoviť na základe sledovania aktivity zrazeniny ako funkcie pridaného objemu titračného činidla.

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom tejto problematiky. Ak uvažujeme zrážaciu reakciu:



pri ktorej vzniká zrazenina AD so súčinnom rozpustnosti:

$$K_s = [A][D], \quad (2)$$

môže sa podľa reakcie (1) vyjadriť vzťah medzi koncentraciami reagujúcich iónov:

$$[A]_0 v_0 - [A](v_0 + v) = [D]_0 v - [D](v_0 + v) = x_{AD}, \quad (3)$$

kde indexom 0 sú označené počiatočné koncentrácie iónov titrovanej látky a titračného činidla,

x_{AD} = množstvo zrazeniny (mol),

v_0 = pôvodný objem titrovaného roztoku (l),

v = objem pridaného titračného činidla (l).

Vyjadrením [A] a [D] z rovnice (3) a dosadením do rovnice (2) dostávame vzťah

$$K_s(v_0 + v)^2 = ([A]_0 v_0 - x_{AD})([D]_0 v - x_{AD}). \quad (4)$$

Rovnica (4) sa zavedením vzťahu pre bod ekvivalencie $v_E = [A]_0 v_0 / [D]_0$ môže upraviť na tvar (5 a 6):

$$\frac{K_s k^2}{[A]_0^2} = \left(1 - \frac{x_{AD}}{[A]_0 v_0}\right) \left(\frac{v}{v_E} - \frac{x_{AD}}{[A]_0 v_0}\right), \quad (5)$$

$$\frac{K_s k^2}{[D]_0^2} = \left(\frac{v_E}{v_0} - \frac{x_{AD}}{[D]_0 v_0}\right) \left(\frac{v}{v_0} - \frac{x_{AD}}{[D]_0 v_0}\right), \quad (6)$$

kde $k = (v_0 + v)/v_0 =$ korekčný faktor vzťahujúci sa na zmenu titrovaného objemu v procese titrácie.

Riešením rovnice (5) vzhľadom na x_{AD} dostávame:

$$x_{AD} = \frac{[A]_0 v_0}{2} \left\{ \left(\frac{v}{v_E} + 1 \right) - \left[\left(\frac{v}{v_E} - 1 \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[A]_0^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (7)$$

x_{AD} možno podľa rovnice (6) vyjadriť:

$$x_{AD} = \frac{[D]_0 v_0}{2} \left\{ \left(\frac{v}{v_0} + \frac{v_E}{v_0} \right) - \left[\left(\frac{v}{v_0} - \frac{v_E}{v_0} \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[D]_0^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (8)$$

S ohľadom na to, že aktivita zrazeniny je priamo úmerná jej množstvu:

$$n = c x_{AD}, \quad (9)$$

kde $c =$ konštanta úmernosti,

titračná krivka: aktivita zrazeniny ako funkcia objemu titračného činidla sa môže vyjadriť podľa rovníc (7, 8 a 9):

$$\begin{aligned} n &= C_A \left\{ \left(\frac{v}{v_E} + 1 \right) - \left[\left(\frac{v}{v_E} - 1 \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[A]_0^2} \right]^{1/2} \right\} = \\ &= C_D \left\{ \left(\frac{v}{v_0} + \frac{v_E}{v_0} \right) - \left[\left(\frac{v}{v_0} - \frac{v_E}{v_0} \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[D]_0^2} \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

kde konštanty $C_A = c[A]_0 v_0/2$ a $C_D = c[D]_0 v_0/2$.

V prípade, že súčin rozpustnosti sa môže zanedbať ($K_s = 0$), rovnica (10) sa rozkladá na dve priamky, v závislosti od toho, či pridaný objem je väčší alebo menší než ekvivalentný objem:

$$n_{|v < v_E} = 2C_A \frac{v}{v_E} = 2C_D \frac{v}{v_0} = c[D]_0 v, \quad (11)$$

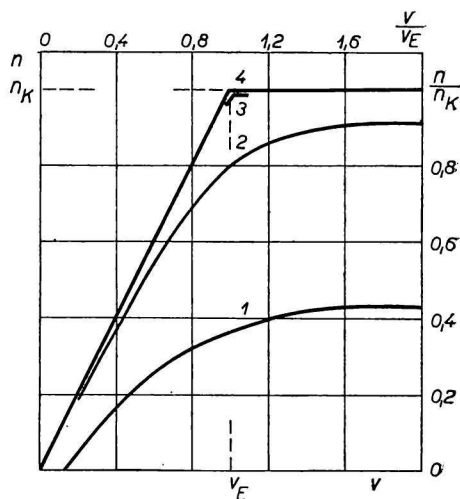
$$n_{|v > v_E} = 2C_A = 2C_D \frac{v_E}{v_0} = c[A]_0 v_0, \quad (12)$$

ktoré sa pretínajú podľa vzťahu $c[D]_0 v = c[A]_0 v_0$ v bode ekvivalencie.

Grafické riešenie rovníc (11 a 12) je znázornené na obr. 1. Prakticky sa analýza môže uskutočniť tak, že sa z analyzovaného roztoku odpipetuje viac rovnakých objemov, ktoré sa titrujú pridaním objemov titračného činidla väčších a menších, než je ekvivalentný objem. Zrazeniny sa od roztoku oddelia (filtráciou, centrifugovaním atď.), premyjú sa a pripravujú sa pre meranie [6]. Na základe experimentálneho stanovenia aktivity zrazenín sa zostrojí titračná krivka tak, že na os poradníc sa nanesie aktivita zrazenín a na os úsečiek objem titračného činidla. Bod ekvivalencie sa môže vyhodnotiť spôsobom znázorneným na obr. 1.

Analýza uskutočnená týmto spôsobom sa v podstate líši od rádiometrickej titrácie, pri ktorej sa sleduje špecifická aktivita titrovaného roztoku, keď titračná krivka sa znázorňuje tou istou funkciou ako pri polarometrických (amperometrických) a konduktometrických

titraciách [1], tým že je špecificky rádiometrická. Titračná krivka (10, 11, 12) je jednoznačná a nezávisí od toho, či rádioaktívnou látkou je titrovaná alebo je označené titračné činidlo, alebo či sú obidve látky označené rádioaktívnym izotopom. Stanovenie bodu ekvivalencie sa môže považovať prakticky za presné, ak $K_s/[A]_0^2 \approx K_s/[D]_0^2 < 10^{-4}$ (obr. 1). Pri týchto podmienkach takisto zmena titrovaného objemu v priebehu titrácie nemá na výsledok analýzy prakticky vplyv. Okrem uvedeného sa metóda môže považovať za vhodnú i v prípade, ak zrážacia reakcia prebieha podľa rovnice



Obr. 1. Titračné krivky; aktivita zrazeniny (n) ako funkcia objemu titračného činidla (v), znázornené pre prípad titracií, keď koncentrácie titrovanej látky a titračného činidla sú rovnaké: $[A]_0 = [D]_0$ a 1. $K_s/[A]_0^2 = 10^{-1}$; 2. $K_s/[A]_0^2 = 10^{-2}$; 3. $K_s/[A]_0^2 = 10^{-4}$; 4. $K_s/[A]_0^2 = 0$.

Izolované množstvá, ktorých aktivita sa meria, nemusia byť známe ani vážiteľné. Meria sa celá aktivita zrazeniny na rozdiel od merania aktivity titrovaného roztoku, z ktorého sa pre meranie aktivity obvykle používa iba známa časť titrovaného roztoku, resp. merajú sa rovnaké objemy titrovaného roztoku.

Podľa uvedeného hľadisko citlivosti stanovenia (pri rádiometrických metódach limitované predovšetkým merateľnosťou aktivity vzoriek) poukazuje na určité výhody metódy študovanej v tejto práci pred inými metódami rádiometrických zrážacích titracií.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ ПРИ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ ОСАДИТЕЛЬНЫХ ТИТРОВАНИЯХ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ ОСАДКОВ

Я. Клас

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе изучается метод радиометрического осадительного титрования ($A^+ + D^- = AD$), при котором процесс осаждения исследуется на основе активности осадка. Кривая титрования, выражающая зависимость активности осадка от объема титрующего

реагента, в отличие от кривых титрования, выражающих зависимость удельной активности или активности одинаковых объемов титруемого раствора от объема титрующего реагента, не зависит от мечения реагирующих ионов радиоактивным изотопом и можно ее однозначно описать уравнением

$$n = C_A \left\{ \left(\frac{v}{v_E} + 1 \right) - \left[\left(\frac{v}{v_E} - 1 \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[A]_0^2} \right]^{1/2} \right\} = C_D \left\{ \left(\frac{v}{v_0} + \frac{v_E}{v_0} \right) - \left[\left(\frac{v}{v_0} - \frac{v_E}{v_0} \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[D]_0^2} \right]^{1/2} \right\},$$

где n = активность осадка,

v = объем титрующего реагента,

$v_E = [A]_0 v_0 / [D]_0$ = эквивалентный объем,

v_0 = первоначальный объем титруемого раствора,

$[A]_0, [D]_0$ = первоначальные концентрации титруемого вещества и титрующего реагента,

K_s = произведение растворимости осадка,

$k = (v_0 + v) / v_0$ = фактор, которым корректируется изменение титруемого объема в процессе титрования,

$C_A = c[A]_0 v_0 / 2, C_D = c[D]_0 v_0 / 2,$

c = константа пропорциональности между количеством и активностью осадка.

В случае, когда осадок мало растворим ($K_s / [A]_0^2 \approx K_s / [D]_0^2 < 10^{-4}$), кривая титрования при объемах меньших, чем эквивалентный объем, с достаточной точностью описывается прямой:

$$n_{|v < v_E} = c[D]_0 v = n,$$

и после прохождения эквивалентной точки активность остается неизменной (n_K):

$$n_{|v > v_E} = c[A]_0 v_0 = n_K$$

Эквивалентную точку можно определить графически как точку пересечения зависимостей n и n_K или расчетом по уравнению:

$$v_E = v \frac{n_K}{n}.$$

Кривую титрования можно построить на основе экспериментальных данных, полученных следующим образом: из раствора образца отбираются одинаковые части объема (v_0), к которым прибавляются разные объемы титрующего реагента. Полученные осадки отделяются от раствора и измеряется их активность. Эквивалентную точку можно определить на основе двух точек по вышеприведенному уравнению.

Preložila T. Dillingerová

ERMITTLUNG DES ÄQUIVALENZPUNKTES BEI RADIOMETRISCHEN
FÄLLUNGSTITRATIONEN ANHAND MESSUNG DER AKTIVITÄT
DES NIEDERSCHLAGES

J. Klas

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der Arbeit wird eine Methode der radiometrischen Fällungstitrationen ($A^+ + D^- = AD$) studiert, bei welcher das Prozess der Fällung anhand der Aktivität des Niederschlages verfolgt werden kann. Die Titrationskurve: Aktivität des Niederschlages als Funktion vom Volumen der Maßlösung — ist im Gegenteil zu den Titrationskurven: spezifische Aktivität d. h. Aktivität gleicher Volumina der Musterlösung als Funktion vom Volumen der Maßlösung — unabhängig von der Markierung mit einem radioaktiven Isotope, und kann durch folgende Gleichung eindeutig ausgedrückt werden:

$$n = C_A \left\{ \left(\frac{v}{v_E} + 1 \right) - \left[\left(\frac{v}{v_E} - 1 \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[A]_0^2} \right]^{1/2} \right\} = C_D \left\{ \left(\frac{v}{v_0} + \frac{v_E}{v_0} \right) - \left[\left(\frac{v}{v_0} - \frac{v_E}{v_0} \right)^2 + 4 \frac{K_s k^2}{[D]_0^2} \right]^{1/2} \right\}.$$

Hier bedeuten:

n = die Aktivität des Niederschlages,

v = Volumen der Maßlösung,

$v_E = [A]_0 v_0 / [D]_0 =$ Äquivalenzverbrauch,

v_0 = das ursprüngliche Volumen der Musterlösung,

$[A]_0, [D]_0 =$ Anfangskonzentration der zu bestimmenden Komponente in der Maßlösung,

$K_s =$ Lösungsprodukt des Niederschlages,

$k = (v_0 + v) / v_0 =$ Faktor zur Korrektur der Änderung des Volumens während der Titration,

$C_A = c[A]_0 v_0 / 2, C_D = c[D]_0 v_0 / 2,$

$c =$ Konstante der Proportionalität zwischen der Aktivität des Niederschlages und seiner Menge.

Im Falle eines wenig löslichen Niederschlages ($K_s / [A]_0^2 \approx K_s / [D]_0^2 < 10^{-4}$) kann die Titrationskurve, wenn der Maßlösungsverbrauch unter dem Äquivalenzpunkte liegt mit genügender Genauigkeit durch eine Gerade approximiert werden:

$$n_{|v < v_E} = c[D]_0 v = n.$$

Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes bleibt die Aktivität konstant (n_K):

$$n_{|v > v_E} = c[A]_0 v_0 = n_K.$$

Der Äquivalenzpunkt kann als der Schnittpunkt der Abhängigkeiten n und n_K graphisch oder aus der Gleichung

$$v_E = v \frac{n_K}{n}$$

ermittelt werden.

Die zur Konstruktion der Titrationskurve nötigen Versuchsergebnisse können folgendermaßen erhalten werden: aus der Lösung des analysierten Musters werden gleiche Volumina (v_0) abgemessen und diese mit verschiedenen Volumina der Maßlösung versetzt. Die entstandenen Niederschläge werden von der Lösung getrennt und ihre Aktivität gemessen. Der Äquivalenzpunkt kann in Einklang mit der angeführten Gleichung aus zwei Messpunkten ermittelt werden.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. Langer A., Stevenson D. P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **14**, 770 (1942).
2. Langer A., *Anal. Chem.* **22**, 1288 (1950).
3. Duncan J. F., Thomas F. G., *Australian Atomic Energy Symposium* (Radio-Isotopes-Physical Sciences) 637, 1958.
4. Jesenák V., Tölgyessy J., *Chém. zvesti* **17**, 161 (1963).
5. Klas J., *Chem. zvesti* **19**, 695 (1965).
6. Lavruchina A. K., Malyševa T. V., Pavlockaja F. I., *Radiochimičeskij analiz*, 153. Izdatelstvo AN SSSR, Moskva 1963.

Do redakcie došlo 18. 5. 1964

V revidovanej podobe 16. 4. 1965

Adresa autora:

Inž. Ján Klas, Katedra anorganickéj chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.