

## Vyhodnotenie zrážacích titrácií na základe počiatového bodu zrážania

J. KLAS

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

V práci sa matematicky zdôvodňuje metóda stanovenia množstva látky v roztoku, založená na indikácii zrážacieho bodu. Metóda sa môže uplatniť v prípade, keď v dôsledku rozpustnosti zrazeniny bežné gravimetrické a titračné metódy sa nemôžu považovať za vhodné. Rozpustnosť zrazeniny nemusí byť známa.

V práci [1] poukazujeme na možnosť stanovenia počiatového bodu zrážania pri zrážacích titráciách, na základe ktorého sa môže stanoviť koncentrácia, resp. množstvo titrovanej látky. Tento bod, v ktorom titračná krivka (meraná veličina ako funkcia objemu titračného činidla) nie je spojitá, je určený zlomom titračnej závislosti, pomocou čoho sa môže aj indikovať. Na základe tohto bodu možno určiť objem titračného činidla, pri ktorom sa v titrovanom roztoku dosiahli koncentrácie titrovaného a titračného iónu, zodpovedajúce súčinu rozpustnosti zrazeniny, keď sa z roztoku začína vylučovať zrazenina sprevádzaná zákalom.

Zrážací bod sa v princípe môže okrem uvedeného spôsobu stanoviť aj vizuálne. V tomto prípade navrhovaná metóda spája prednosti prístrojových metód s klasickým spôsobom sledovania titrácií.

### Teoretická časť

Objem titračného činidla  $v_1$ , pri ktorom sa dosahujú koncentrácie titrovaného a titračného iónu v titrovanom roztoku, zodpovedajúce súčinu rozpustnosti zrazeniny, s ostatnými parametrami vchádzajúcimi do rovnice opisujúcej proces zrážacej titrácie podľa práce [1] je vo vzťahu

$$\frac{v_1 v_0}{(v_1 + v_0)^2} = \frac{K_s}{a_0 b_0}, \quad (1)$$

kde  $a_0$  = pôvodná molárna koncentrácia titrovanej látky,

$b_0$  = molárna koncentrácia titračného činidla,

$K_s$  = súčin rozpustnosti zrazeniny.

V prípade, že sa titruje roztok rovnakej látky (rovnakého iónu) o pôvodnom objeme titrovaného roztoku  $v'_0$  a o známej pôvodnej molárnej koncentrácii  $a'_0$  tým istým titračným činidlom, vzťah medzi konštantnými hodnotami titračnej krivky sa môže vyjadriť:

$$\frac{v'_1 v'_0}{(v'_1 + v'_0)^2} = \frac{K_s}{a'_0 b_0}. \quad (2)$$

Po eliminácii  $K_s/b_0$  z rovníc (1 a 2) neznámu koncentráciu ( $a_0$ ) možno vypočítať podľa rovnice

$$a_0 = a'_0 \frac{v_1 v'_0 (v_1 + v_0)^2}{v_1 v_0 (v'_1 + v'_0)^2}. \quad (3)$$

Vo všeobecnom prípade môžu byť v analyzovanom a pripravenom roztoku o známej koncentrácii prítomné okrem titrovaného a titračného iónu ďalšie ióny, líšiac sa nielen kvantitatívne, ale aj kvalitatívne. Tento rozdiel môže mať vplyv na rozpustnosť zrazeniny a potom eliminácia súčinu rozpustnosti nie je oprávnená. Rozdiel medzi iónovými silami roztokov, ktorý môže mať vplyv na rozpustnosť zrazeniny, možno znížiť na minimum nasledujúcim postupom: Analyzovaný roztok o neznámej koncentrácii stanovovanej látky ( $a_0$ ) sa rozdelí na dve alebo viacej častí o objeme každej  $v_0$ . Prvá časť sa titruje a stanoví sa objem titračného činidla ( $v_1$ ), pri ktorom dochádza ku vzniku zrazeniny. Do druhej časti roztoku sa pridá objem  $u$  (ktorý môže byť omnoho menší než  $v_0$ ) tej istej látky, ako sa stanovuje, o známej koncentrácii ( $a''_0$ ). Týmto vznikne roztok o objeme  $v'_0$  a molárnej koncentrácii

$$a'_0 = \frac{a_0 v_0 + a''_0 u}{v'_0} \quad (4)$$

ktorý sa titruje ako v predchádzajúcom prípade, a stanoví sa objem titračného činidla zodpovedajúci bodu zrážania ( $v'_1$ ).

Dosadením  $a'_0$  podľa (4) do rovnice (3) dostávame:

$$a_0 = a''_0 \frac{w v'_1 (v_1 + v_0)^2}{v_0 v_1 (v'_1 + v'_0)^2 - v_0 v'_1 (v_1 + v_0)^2} \quad (5)$$

Pri vyjadrení výsledku titrácie v gramoch titrovanej látky  $x = a_0 v_0 M$  ( $M$  = molekulová váha titrovanej látky alebo atómová váha titrovaného iónu) a  $y = a''_0 u M$  môže sa rovnica (5) vyjadriť v tvare

$$x = y \left[ \frac{v_1}{v'_1} \left( \frac{v'_0 + v'_1}{v_0 + v_1} \right)^2 - 1 \right]^{-1} \quad (6)$$

### Diskusia

Pretože metóda sa môže uplatniť pri stanovení koncentrácií blízkych rozpustnosti zrazeniny  $K_s^{1/2}$ , teoreticky sa môže dosiahnuť vysoká citlivosť stanovenia množstva látky. Prakticky citlivosť bude závisieť predovšetkým od možnosti experimentálneho stanovenia bodu zrážania.

*Ďakujem doc. inž. J. Gažovi za cenné pripomienky k práci.*

## ОЦЕНКА ОСАДИТЕЛЬНЫХ ТИТРОВАНИЙ НА ОСНОВЕ НАЧАЛЬНОЙ ТОЧКИ ОСАЖДЕНИЯ

Я. Клас

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

В работе математически обосновывается метод оценки осадительных титрований типа  $A^{\pm} + B^{\mp} = AB$  на основе начальной точки осаждения.

Предлагается следующий порядок работы при анализе: раствор образца делится на две или больше частей, каждая объемом  $v_0$ . В этом объеме находится  $x$  [г] определяемого вещества. Первый объем титруется, и определяется объем титрующего реагента  $v_1$ , при котором из раствора начинает выделяться осадок. К другой части раствора прибавляется известное количество  $y$  [г] определяемого вещества в определенном объеме, вследствие чего получаем новый объем  $v'_0$ . Таким образом полученный раствор титруется при тех же самых условиях, как и в предыдущем случае и определяется объем  $v'_1$ , которому соответствует начало осаждения. Неизвестное количество вещества рассчитывается по уравнению

$$x = y \left[ \frac{v_1}{v'_1} \left( \frac{v'_0 + v'_1}{v_0 + v_1} \right)^2 - 1 \right]^{-1}$$

В принципе предлагаемый метод анализа можно применить для титрования растворов с концентрациями, сравнимыми с растворимостью осадка, вследствие чего может быть достигнута высокая чувствительность определения.

*Preložila T. Dillingierová*

## AUSWERTUNG VON FÄLLUNGSTITRATIONEN ANHAND DES ANFANGSPUNKTES DER NIEDERSCHLAGSBILDUNG

J. Klas

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

In der Studie wird die Methode der Auswertung von Fällungstitrationen des Typs  $A^{\pm} + B^{\mp} = AB$  aus dem Anfangspunkte der Fällung mathematisch begründet.

Es wird der folgende Arbeitsgang vorgeschlagen: die Lösung des Musters wird in zwei oder mehrere Teile je  $v_0$  Volumen geteilt. In diesem Volumen befindet sich je  $x$  [g] der zu bestimmenden Komponente. Das erste Volumen wird titriert und das Volumen  $v_1$  der zu Beginn der Fällung nötigen Maßlösung bestimmt. Zu einem weiteren Teil der Lösung wird eine bekannte Menge  $y$  [g] der zu bestimmenden Komponente zugesetzt, wodurch das Volumen der Lösung sich zu  $v'_0$  ergibt. Die so erhaltene Lösung wird unter gleichen Bedingungen wie oben titriert und der Verbrauch der Maßlösung  $v'_1$  beim Anfangspunkt der Fällung bestimmt. Die gesuchte Menge der zu bestimmenden Komponente wird aus folgender Gleichung ermittelt:

$$x = y \cdot \left[ \frac{v_1}{v'_1} \left( \frac{v'_0 + v'_1}{v_0 + v_1} \right)^2 - 1 \right]^{-1}$$

Prinzipiell ist die vorgeschlagene Methode der Analyse anwendbar bei Maßanalysen von Lösungen, deren Konzentration mit der Löslichkeit des Niederschlages vergleichbar ist — so daß eine beträchtliche Empfindlichkeit erreicht werden kann.

*Preložil V Jesenák*

## LITERATÚRA

1. Klas J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).

Do redakcie došlo 10. 4. 1964

V revidovanej podobe 16. 4. 1965

*Adresa autora:*

*Inž. Ján Klas, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*