

УДК 543.257.5

К. В. Шайтан
Н. В. Поликарпова

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТОЧКИ
ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ
И РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСА
В МЕТОДЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ

Хорошо известно, что при титровании электроактивным реагентом кривая амперометрического титрования в случае образования нерастворимого комплекса имеет резкий излом (рис. 1, кривая 1), соответствующий точке эквивалентности [1]. Если комплекс обладает конечной растворимостью S , то излом на кривой титрования размывается и образуется область плавного перехода C (рис. 1, кривая 2), причем ширина переходной области пропорциональна S . Поведение кривой титрования вблизи точки эквивалентности, определяемое двумя первыми производными dI/dv и d^2I/dv^2 , позволяет, как показано ниже, с хорошей точностью вычислять S , не пользуясь плохо контролируемыми параметрами.

С другой стороны, размытость кривой титрования вносит определенные трудности в определение точки эквивалентности $v_э$. Строго точка эквивалентности определяется как точка пересечения правой асимптоты кривой 2 (совпадающей при прочих равных условиях с правой ветвью кривой 1) с горизонталью начального тока $I = I_{\text{нач}}$ (ниже мы принимаем $I_{\text{нач}} = 0$). Заметим, что $I = I_{\text{нач}}$ есть асимптота кривой BCD при формальном стремлении v к $-\infty$ (рис. 1).

Однако по целому ряду причин [2] экспериментально редко удается довести кривую титрования до практического слияния с асимптотой (участок D), а линейная экстраполяция медленно изменяющегося участка переходной области (кажущегося прямолинейным) приводит к некоторой ошибочной точке эквивалентности ($v'_э$ на рис. 1). Один из первых способов обхода этой трудности был предложен Майером [3] и основан на том факте, что в точке $v = v_э$ $I_э = knS$ (S — растворимость комплекса MR_n , k — коэффициент пропорциональности). Метод Майера нельзя признать удачным, так как трудно достаточно точно определить величины k и S и поддерживать их постоянство от опыта к опыту.

В случае образования простейших комплексов MR ($n=1$) Лангер и Стивенсон [4] предложили простой метод построения правой асимптоты гиперболы по известной асимптоте $I=0$. Этот метод основан на том, что для любой секущей отрезки, отсекаемые асимптотой и соответствующей ветвью гиперболы, равны. При $n>1$ этот способ не годится и требуются дополнительные громоздкие вычисления и построения [5].

На практике часто пользуются способом определения точки эквивалентности, предложенным (вначале для V -образных кривых) Кольтофом и Пэном [6]. В этом случае ищется абсцисса ($v'_э$) точки пересечения продолжения линейного участка B с линейной экстраполяцией

дальнего участка переходной области (или, что то же самое, с касательной к точке ξ на рис. 1). Этот способ не имеет под собой четкого математического обоснования, а является, скорее, интуитивным. Ниже исследуется вопрос о том, насколько v'_s и v_s^* отличаются от v_s и как вносимая этими методами ошибка зависит от растворимости комплекса, положения точки ξ и других параметров.

Рассмотрим реакцию комплексообразования типа:



где R — электроактивный реагент, а M — определяемый ион. Так как ионная сила раствора при титровании меняется незначительно, то можно считать константу равновесия реакции (1) неизменной в процессе титрования и, следовательно,

$$[M][R]^n = n^n S^{n+1} = \text{const.} \quad (2)$$

Если при добавлении в титруемый раствор cv молей реагента (c — концентрация, а v — объем добавленного реагента) образовалось m молей осадка, то концентрация M и R в растворе подчиняется очевидным уравнениям:

$$[M]V_0 = C_0V_0 - m = \frac{1}{n} cv_s - m, \quad (3)$$

$$[R]V_0 = cv - nm, \quad (4)$$

где C_0 начальная концентрация M , V_0 — начальный объем раствора, $v_s = \frac{nC_0V_0}{c}$. Здесь и далее мы пренебрегаем разбавлением раствора в ходе титрования. Измеряемый ток связан с $[R]$ линейной зависимостью:

$$I = k[R]. \quad (5)$$

Уравнения (2) — (5) полностью определяют вид равновесной кривой титрования. Если реагента добавлено недостаточно для образования осадка (т. е. «произведение растворимости» еще не достигнуто) и $m=0$, то уравнение кривой титрования (участок A на рис. 1) определяется формулами (4) и (5):

$$I_A = k \frac{c}{V_0} v; \text{ при } v < v_s, \quad (6)$$

где

$$v_s = v_s \left(\frac{S}{C_0} \right)^{1+1/n}. \quad (7)$$

При $m > 0$ ($v > v_s$) из (2) — (5) получим уравнение кривой титрования на участке BCD в неявном виде:

$$I^n \left[I + \frac{kc(v_s - v)}{V_0} \right] = (knS)^{n+1}. \quad (8)$$

При $n > 1$ разрешить уравнение (8) относительно I довольно сложно, но необходимый анализ может быть проделан и с помощью неявной формулы.

Из формулы (8) видно, что при $S=0$ уравнение для I имеет два решения: $I=0$ при $v < v_s$ и $I = \frac{kc(v - v_s)}{V_0}$ при $v > v_s$, что совпадает с

рис. 1 (кривая 1). Подставляя далее в (8) $v = v_s$, получим, что ток в точке эквивалентности $I_s = knS$ и уравнение (8) можно переписать в удобном виде

$$1 + \frac{kc}{IV_0} (v_s - v) = \left(\frac{I_s}{I} \right)^{n+1} \quad (8')$$

При $v \gg v_s$, $I \gg I_s$ и асимптотика уравнения (8) совпадает с уравнением прямой, получаемой при $S=0$:

$$I_D = \frac{kc}{V_0} (v - v_s). \quad (9)$$

Из асимптотики (9) видно, что пересечение асимптоты D с осью абсцисс происходит при $v = v_s$.

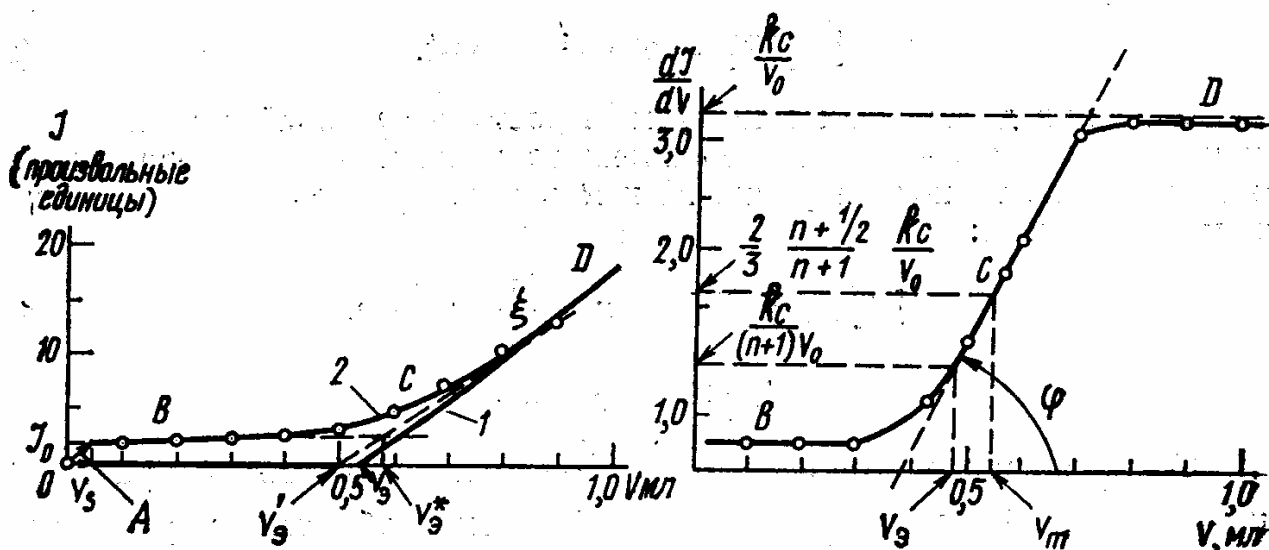


Рис. 1. Кривые амперометрического титрования: 1 — кривая амперометрического титрования при $S=0$; 2 — кривая титрования при $S>0$. $\circ$ — экспериментальные точки титрования 0,2 мг Мо (VI) 0,00875 М раствором ТБФГА на фоне 5 М H_2SO_4 ($V_0 = 20$ мл) при потенциале графитного электрода 1,0 В. Точка эквивалентности v_s показана схематически

Рис. 2. График первой производной $\frac{dI}{dV}$ (при $v > v_s$); $\circ$ — экспериментальные точки (расчет по данным рис. 1, 2) $\lg \varphi = \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right)_m$; v_m — координата точки перегиба, $n=2$

При $v \ll v_s$ (т. е. около точки v_s) правый член в квадратных скобках (8) составляет порядка knC_0 , а $I \sim I_s = knS(S/C_0)^{1/n}$. Если $C_0 \gg S$ (что обычно выполняется), то I в квадратных скобках (8) можно пренебречь по сравнению с членом порядка knC_0 и уравнение линейного участка B будет иметь вид

$$I_B = knS \left(\frac{S}{C_0} \right)^{1/n} \left(1 + \frac{v - v_s}{nv_s} \right) \underset{v \gg v_s}{\sim} I_s \left(1 + \frac{v}{nv_s} \right) \quad (10)$$

(при $C_0 \sim S$ прямолинейный участок B на кривой титрования наблюдаться не будет). Отметим, что участок B (кажущийся прямолинейным) не совпадает с асимптотой кривой титрования, задаваемой уравнением (8). Устремляя в (8) v к $-\infty$, получим для левой ветви кривой BCD

$$I \sim I_s \left(-\frac{nSV_0}{cv} \right)^{1/n} = I_s \left(-\frac{S}{C_0} \frac{v_s}{v} \right)^{1/n} \quad (v \rightarrow -\infty).$$

Отсюда следует, что левой асимптотой для кривой BCD является ось абсцисс.

Дифференцируя (8) по v , получим

$$\frac{dI}{dv} = kc / \left[(n+1) V_0 + \frac{knc}{I} (v_s - v) \right]. \quad (11)$$

График производной (11) изображен на рис. 2. При $v \gg v_s$ производная достигает предельного значения $\left(\frac{dI}{dv} \right)_n = \frac{kc}{V_0}$ (сравни с (9)).

С другой стороны, в точке эквивалентности

$$\left(\frac{dI}{dv} \right)_s = \frac{1}{n+1} \frac{kc}{V_0} = \frac{1}{n+1} \left(\frac{dI}{dv} \right)_n. \quad (12)$$

С помощью формулы (12) можно, в принципе, определить состав комплекса.

С растворимостью комплекса S непосредственно связано поведение второй производной d^2I/dv^2 . Вводя переменную

$$\varepsilon = \frac{n}{n+1} \left[\left(\frac{I_s}{I} \right)^{n+1} - 1 \right]$$

и дифференцируя (11), получим

$$\frac{d^2I}{dv^2} = \frac{k^2 c^2}{V_0^2 I} \frac{n + (n+1) \varepsilon}{(n+1)^2 (1+\varepsilon)^3}. \quad (13)$$

Из анализа третьей производной d^3I/dv^3 следует, что (13) имеет максимум при $\varepsilon = -\frac{n-1}{n+1/2}$ или при $v = v_m$, где

$$v_m = v_s \left\{ 1 + \frac{(n-1)(n+1)}{n(n+1/2)} \left[\frac{2n(n+1/2)}{n+2} \right]^{\frac{1}{1+n}} \frac{S_j}{C_0} \right\}. \quad (14)$$

Из формулы (14) видно, что при $n=1$ положение максимума второй производной совпадает с точкой эквивалентности, а при $n>1$ отличается от v_s на величину порядка Sv_0/C_0 .

Точка $v=v_m$ является также координатой точки перегиба первой производной (рис. 2). Тангенс угла наклона почти прямолинейного участка dI/dv , который экспериментально реализуется около точки $v=v_m$, равен максимальному значению второй производной:

$$\left(\frac{d^2I}{dv^2} \right)_m = \left(\frac{d^2I}{dv^2} \right)_s f(n) = \frac{kc}{V_0} \frac{c}{(n+1)^2 V_0 S} f(n), \quad (15)$$

где

$$f(n) = \frac{4}{27} \frac{(n+1/2)^3 (n+2)}{n} \left[\frac{n+2}{2n(n+1/2)} \right]^{\frac{1}{1+n}}. \quad (16)$$

При $n=1$ $f(n)=1$; при $n=2$ $f(n)=1,37$ и т. д.

Отметим также, что значение первой производной в точке перегиба связано с $(dI/dv)_s$ соотношением

$$\left(\frac{dI}{dv} \right)_m = \frac{2}{3} (n+1/2) \left(\frac{dI}{dv} \right)_s,$$

а ток

$$I_m = I_s \left[\frac{2n(n+1/2)}{n+2} \right]^{\frac{1}{1+n}}.$$

При $S/C_0 \ll 1$ для второй производной d^2I/dv^2 можно написать асимптотическую формулу:

$$\frac{d^2I}{dv^2} \simeq \left(\frac{d^2I}{dv^2} \right)_m \exp \left\{ -\pi \frac{n^2}{(n+1)^4} f(n) \frac{C_0^2}{S^2} \frac{(v-v_m)^2}{v_s^2} \right\}. \quad (17)$$

При $S/C_0 \rightarrow 0$ (17) переходит в $\frac{kc}{V_0} \delta(v-v_0)$, что соответствует рис. 1, кривая 1. Формула (17) позволяет оценить ширину переходной области S :

$$\Delta v \sim \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(n+1)^2}{nf(n)} \frac{S}{C_0} v_s. \quad (18)$$

С помощью формул (12) и (15) можно выразить растворимость комплекса S через легко определяемые величины:

$$S = \frac{c}{(n+1)v_0} \frac{(dl/dv)_s}{(d^2I/dv^2)_m} f(n) = \frac{c}{(n+1)^2 V_0} \frac{(dl/dv)_n}{(d^2I/dv^2)_m}. \quad (19)$$

Формула (19) в целом ряде случаев оказывается удобнее для определения растворимости S , чем формулы, связывающие растворимость с параметрами v_s , I_s или I_0 (см. выше). Малость этих величин приводит при их экспериментальном определении к большим относительным ошибкам. Кроме того, требуется знание величин k , n и C_0 . С другой стороны, в начальной области кривой часто возникают кинетические осложнения, что полностью исключает использование параметров v_s , I_s или I_0 .

В качестве иллюстрации применения формулы (19) определим растворимость комплекса, образующегося при титровании Mo(VI) 0,00875 М раствором N -тиобензоил- N -фенилгидроксиламина (ТБФГА) на фоне 5 М H_2SO_4 (рис. 1, кривая 2). Титрование проводилось по стандартной методике [7] при потенциале графитового электрода +1,0 В. По данным рис. 1, кривая 2 построена производная dl/dv (рис. 2). Сравнивая значения производной в точке эквивалентности и предельное значение производной, получим в соответствии с формулой (12) $(n+1) \approx 3$ или $n=2$, что находится в согласии с результатами элементного анализа. Подставляя в формулу (19) необходимые величины, получим $S = 1,75 \times 10^{-6}$ моль/л. Этот метод расчета дает хорошо воспроизводимые результаты. Расчет же S по величине I_0 (рис. 1), производимый по формуле $S \approx C_0(I_0/I_s)^n$, завышает значения S (в 3—5 раз) и не дает воспроизводимых результатов.

Проведенный выше анализ уравнения кривой амперометрического титрования (8) позволяет естественным образом перейти к оценкам погрешностей тех или иных методов определения точки эквивалентности. Рассмотрим точку ξ на участке кривой титрования (рис. 1), который экспериментально воспроизводится почти как прямолинейный, и проведем касательную в этой точке:

$$\tilde{I} = I_\xi + \frac{kc}{V_0} (1-\alpha) (v-v_\xi). \quad (20)$$

Здесь малый параметр α есть относительное отклонение производной $(dl/dv)_\xi$ от предельного значения kc/V_0 . Используя (11) и (8), получим

$$1-\alpha = 1/[1 + na_\xi^{n+1}] \approx 1 - na_\xi^{n+1} \text{ или } \alpha \approx na_\xi^{n+1},$$

где $a_\xi = \frac{I_s}{I_\xi}$. (Например, при $n=2$ и $I_\xi = 3I_s$, $\alpha = 0,07$.)

Из уравнения (20) видно, что точка пересечения касательной с осью абсцисс v'_3 с точностью до членов линейных по α определяется формулой

$$v'_3 \approx v_3 - \frac{n+1}{n} \alpha (v_\xi - v_3) = v_3 - (n+1) a_\xi^n \frac{S}{C_0} v_3. \quad (21)$$

Таким образом, систематическая ошибка при определении точки эквивалентности по v'_3 составит

$$\Delta' = \frac{v'_3 - v_3}{v_3} \approx - \frac{n+1}{n} \alpha \frac{v_\xi - v_3}{V_3} = - (n+1) a_\xi^n \frac{S}{C_0}. \quad (22)$$

При реальных значениях параметров $n=2$, $\alpha=0,1$ и $S/C_0=0,01$, $\Delta' \sim -0,4\%$. При $S/C_0 \sim 0,1$ Δ' увеличится до -4% .

Согласно другому способу определения точки эквивалентности нужно пересечь касательную (20) и линейное продолжение участка В (10) (рис. 1). С точностью до членов линейных по α и линейных по малому параметру $(S/C_0)^{1+1/n}$ имеем

$$v_3^* = v'_3 + \frac{n+1}{n} v_3 \left(\frac{S}{C_0} \right)^{1+\frac{1}{n}}. \quad (23)$$

Следовательно, систематическая ошибка этого метода составит

$$\Delta^* = \frac{v_3^* - v_3}{v_3} = \Delta' + \frac{n+1}{n} \left(\frac{S}{C_0} \right)^{1+1/n} = \left[\frac{1}{n} \left(\frac{S}{C_0} \right)^{1/n} - a_\xi^n \right] (n+1) \frac{S}{C_0}. \quad (24)$$

Из формулы (24) видно, что при определении точки эквивалентности по v_3^* ошибка Δ' в определенной мере компенсируется. Так, например, при $n=2$ и $S/C_0 \sim 0,01$ Δ^* составит $-0,25\%$ (по сравнению с $\Delta' = -0,4\%$), а при $S/C_0 \sim 0,1$ $\Delta^* = +0,5\%$ (по сравнению с $\Delta' = -4\%$). Это служит оправданием данного способа определения точки эквивалентности. Следует, однако, отметить, что приведенные значения систематических ошибок меньше или порядка случайной ошибки опыта (3—5%). Поэтому экспериментальная разность между величинами v_3 и v_3^* может и не описываться формулой (24), а быть порядка случайной ошибки опыта. Так, например, на рис. 1, кривая 2 отличие v_3^* от v'_3 составляет порядка нескольких процентов, тогда как из формулы (24) получим $\Delta^* - \Delta' \sim 0,2\%$, что много меньше ошибки эксперимента.

На практике также часто пользуются эмпирическим титром реагента c' или c^* , устанавливаемым по точкам v'_3 или v_3^* соответственно: $c'v'_3 = c^*v_3^* = cv_3 = nC_0V_0$. Из (22) и (24) следует, что

$$c' = c(1 + \Delta')^{-1} \approx c \left[1 + (n+1) a_\xi^n \frac{S}{C_0} \right], \quad (25)$$

$$c^* = c(1 + \Delta^*)^{-1} \approx c \left\{ 1 + (n+1) \frac{S}{C_0} \left[a_\xi^n - \frac{1}{n} \left(\frac{S}{C_0} \right)^{1/n} \right] \right\}. \quad (26)$$

Из этих формул видно, что эмпирический титр раствора реагента зависит от выбора точки ξ и от концентрации определяемого иона. Но в не слишком широком интервале значений C_0 при $S/C_0 \ll 1$ и при выборе точки ξ , достаточно удаленной от точки эквивалентности, эмпирический титр реагента можно считать постоянным (с точностью до ошибок

опыта). Внесение полученных поправок существенно при титровании очень разбавленных растворов, начиная с $S/C_0 \sim 0,1$.

В заключение отметим, что проведенные выше рассуждения справедливы и для других титрометрических методов анализа, в которых измеряемые характеристики связаны линейной зависимостью с концентрацией реагента R .

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. Полярография. М.—Л., 1948.
2. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование. М., 1967.
3. Mayer V. «Z. Elektrochem.», 1936, 42, 123.
4. Langer A., Stevenson D. «Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.», 1942, 14, 770.
5. Хадеев В. А. Некоторые вопросы теории амперометрического метода титрования. Ереван, 1957.
6. Kolthoff I. M., Pan Y. D. «J. Am. Chem. Soc.», 1940, 62, 3332.
7. Галлай З. А., Щейна Н. М., Поликарпова Н. В., Плешакова Т. В. ЖАХ, 1975, 30, 1148.

Поступила в редакцию

11.5 1976 г.

Кафедра
физической химии

K. V. Shaitan
N. V. Polikarpova

ON THE DETERMINATION OF EQUIVALENCE POINT AND SOLUBILITY OF COMPLEX COMPOUND IN AMPEROMETRIC TITRATION

Summary

The effect of the complex solubility S on the character of curve of amperometric titration $I(\nu)$ has been investigated. The systematic errors of the equivalence point determination appearing in practice are discussed. The simple formulas for these parameters were derived. A new method for determination of the complex solubility from the character of $dI/d\nu$ in the vicinity of the equivalence point was proposed. The theoretical results were applied to titration of Mo (VI) by N-thiobenzoyl-N-phenylhydroxylamine with the 5 M sulfuric acid solution as a supporting electrolyte.