

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Tome VIII

(Série B — Fasc. 1)

ISTANBUL

ŞİRKETİ MÜRETTİBİYE BASIMEVİ

1960

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara., est une publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté: Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, les tomes I, II, III exceptés comprend trois séries:

Série A: Mathématiques-Physique.

Série B: Chimie.

Série C: Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des savants étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

Adresse:

Fen Fakültesi Mecmuası, Fen Fakültesi, Ankara.

Comité de Rédaction de la Série B:

A. R. Bekman O. Gerngross S. Saracoğlu

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série B Chimie

Tome VIII. Fasc. 1

1960

Le calcul de l'erreur de la titration en précipitrimétrie potentiométrique.

par

Emin DİKMAN

*(Institut de Chimie Générale de la Faculté des Sciences
de l'Université d'Ankara)*

Özet. Potansiyometrik presipitrimetride titrasyon hatasının hesaplanması için Kolthoff ve Furman tarafından bulunmuş olan genel titrasyon sonu çözünürlük formülü, bazı hallerde fiziki manası olmayan değerler verdiğinden problem tekrar incelenerek fiziki manası olmayan değerlerin bulunması sebebi açıklanmış, bu değerle titrasyon hatasının hesaplanabileceği gösterilmiş ve titrasyon sonuna eşdeğerlikden sonra ulaşılması haline ait çözünürlük hesabı formülü bulunmuştur.

Bunlardan başka sözü geçen titrasyon metodunda titrasyon sonunun eşdeğerliğin hangi tarafında bulunduğunun tesbiti için müelliflerin verdikleri kaide izah edilmiştir.

Nihayet müelliflerin misâl olarak tetkik ettikleri gümüş katyonunun okzalit anyonu ile titrasyonuna ait olmak üzere katyon ve anyonun potansiyellerindeki değişimleri ayrı ayrı takibederek buldukları bir birinden farklı iki titrasyon eğrisinin büküm noktalarının, ayrı iki nokta olmayıp bir biri üzerinde buldukları gösterilmiştir.

*
**

I. Introduction.

The paper of Dr. Emin Dikman is a welcome contribution to the method of exact calculation of the titration error in precipitation potentiometry. His derivations are exact and unambiguous and constitute a precise method for the calculation of the theoretical titration error.

I. M. Kolthoff

Kolthoff et Furman⁽¹⁾ ont trouvé une méthode pour calculer l'erreur de la titration en précipitométrie potentiométrique, par la solubilité de la phase solide à la fin de la titration.

Pour pouvoir appliquer cette méthode il faut savoir de quel côté de l'équivalence se trouve la fin de la titration. Si la fin de la titration se trouve avant l'équivalence, la méthode permet de calculer la concentration de l'ion titrant à l'aide de la solubilité à cet instant, et, dans le cas contraire, la concentration de l'ion titré pourra être calculé. La concentration de l'autre ion peut être calculer par le produit de solubilité par cette concentration. Par la différence entre cette concentration calculée et la concentration provenant de la solubilité on trouve la quantité non titré ou titré en excès.

Les auteurs se contentent de donner à la page 18 de leur ouvrage la règle suivante qui permet d'indiquer de quel côté de l'équivalence se trouve la fin de la titration: *"In general, if the slightly soluble substance has the composition B_xA_y , the maximum will be found on the B ion side of the equivalence-point when x is greater than y , and it will be found on the A ion side when x is less than y ."*

Dans le premier des deux exemples particuliers qu'ils ont étudiés (la titration du cation B^+ par l'anion A^-), la solubilité à la fin de la titration étant égale à celle de l'équivalence ils ont montré que la fin de la titration serait à l'équivalence, et au second exemple (la titration du cation B^+ par l'anion $A^{=}$), la solubilité à la fin de la titration étant plus petite que celle de l'équivalence, la fin de la titration serait obtenue avant l'équivalence.

En effet, comme la phase solide est, avant et après l'équivalence, en équilibre avec l'un de ses ions en excès, exception faite de la formation du complexe, la solubilité dans ces deux cas est moindre que celle de l'équivalence.

Dans le cas générale (la titration du cation B^{l+} par l'anion A^{v-} , la composition de la précipitée B_nA_m) la formule de la solubilité qu'ils ont trouvée pour la fin de la titration convient de même au cas où la fin de la titration est avant l'équivalence. Car l'égalité qu'ils se sont servie dans leurs calculs est valable depuis le commencement de la titration jusqu'à l'équivalence.

(1) Kolthoff and Furman. Potentiometric Titrations. Second edition. Pages, 11-24.

Par exemple, si on emploie cette formule pour la titration du cation mercureux par l'anion chlorure ($n=1$, $m=2$, la composition du précipité est BA_2) la solubilité à la fin de la titration ($\sqrt[3]{s}$), est plus grande que celle de l'équivalence ($0,63 \sqrt[3]{s}$). Trouver par cette formule une valeur n'ayant pas de sens physique peut indiquer que l'on arrivera à la fin de la titration non avant l'équivalence mais après elle.

D'autre part, dans les deux courbes obtenues en suivant séparément les variations des potentiels de l'anion et du cation dans la titration du cation Ag^+ par l'anion $C_2O_4^{2-}$ (ou généralement du cation B^+ par l'anion A^-) les auteurs, ont agit comme si les points d'inflexion appartenant aux deux courbes ne se coïncidaient pas, tandis qu'en réalité, les courbes se coupent en leurs points d'inflexion.

A ce sujet on a seulement put rencontrer dans la littérature une seule étude publiée par J. O. Hibbs⁽²⁾. Cet auteur indique quelques erreurs d'impressions dans les formules mathématiques et s'exprime qu'il serait plus convenable d'employer la molarité au lieu de normalité.

II. L'Objet de notre étude.

Pour des raisons indiquées plus haut, il nous a paru intéressant de faire une étude du problème.

A. Le calcul de la solubilité à la fin de la titration et la détermination de la fin de la titration par comparaison de la solubilité à l'équivalence.

La réaction de la titration est $nB^{\mu+} + mA^{\nu-} \rightleftharpoons B_nA_m$.

D'autre part, appelons :

c = la concentration initial de l'ion titré ($B^{\mu+}$ ou $A^{\nu-}$) en ion-gramme par litre,

y = le nombre d'ion-gramme de l'ion titrant ajouté à un litre de la solution de volume constant, pendant la titration,

x = la solubilité de la phase solide pendant la titration en mol. par litre,

X = la solubilité de la phase solide à l'équivalence en mol. par litre,

s = le produit de solubilité de la phase solide,

E_B = le potentiel de l'électrode $B^{\mu+}/B$.

a. L'établissement de la formule qui permet de calculer la solubilité de la phase solide B_nA_m obtenue par la titration du cation

(2) James O. Hibbs. Titration Error in Potentiometric precipitation Titrations. Chemical Education. April 1958, No. 4, p. 201.

$B^{\mu+}$ par l'anion $A^{\nu-}$, en supposant qu'on arrive à la fin de la titration avant l'équivalence.

Quand on ajoute à un litre de solution de la concentration molaire c du cation $B^{\mu+}$, y ion-gramme de l'anion $A^{\nu-}$, c diminue d'une quantité $\frac{n}{m}y$; mais il augmente d'une quantité nx par suite de la solubilité du composé B_nA_m . Comme l'existence de l'anion $A^{\nu-}$ dans la phase liquide jusqu'à l'équivalence dépend seulement à la dissolution de la phase solide, sa concentration sera mx .

$$s = [B^{\mu+}]^n [A^{\nu-}]^m = \left(c - \frac{n}{m}y + nx \right)^n (mx)^m = U^n (mx)^m$$

Cette égalité est valable jusqu'à l'équivalence.

Comme on le sait, la fin de la titration correspond au point d'inflexion de la courbe de titration. En ce point, $\frac{dE_B}{dy}$ doit être minimum ou maximum et $\frac{d^2E_B}{dy^2} = 0$.

$$E_B = E_B^0 + k \ln [B^{\mu+}] = E_B^0 + k \ln U$$

$$\frac{dE_B}{dy} = \frac{k}{U} \times \frac{dU}{dy} = \frac{nk}{U} \left(\frac{dx}{dy} - \frac{1}{m} \right)$$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{n^2x}{mn^2x + m^2U} \qquad \left(\frac{dx}{dy} - \frac{1}{m} \right) = \frac{-U}{n^2x + mU}$$

$$\frac{dE_B}{dy} = \frac{-nk}{n^2x + mU} = V \qquad \frac{d^2E_B}{dy^2} = \frac{dV}{dx} \times \frac{dx}{dy}$$

Dans cette dernière égalité $\frac{dx}{dy}$ ne pouvant jamais être nulle pendant la durée de la titration, la valeur zéro de $\frac{d^2E_B}{dy^2}$ n'est possible que pour la valeur nulle de $\frac{dV}{dx}$. Pour cela le numérateur de l'équation,

$$\frac{dV}{dx} = \frac{nk \left(n^2 + m \frac{dU}{dx} \right)}{(n^2x + mU)^2}$$

doit être à zéro. De l'équation,

$$n^2 + m \frac{dU}{dx} = n^2 - \frac{m^3}{n} s^{\frac{1}{n}} (mx)^{-\frac{m}{n}-1} = 0$$

on tire,

$$x = \sqrt[m+n]{s \frac{m^{2n-m}}{n^{2n}}} \quad (1)$$

Cette formule est semblable à la formule générale de la solubilité à la fin de la titration donnée par les auteurs. Mais au lieu de solubilité de la phase solide, comme ils considèrent la concentration du cation $B^{\mu+}$, la valeur x qu'on obtiendrait par leur formule ne sera pas la solubilité de la phase solide, sera la concentration molaire de l'ion titré $B^{\mu+}$. Pour égaliser ces deux résultats la formule (1) doit être multiplié par n .

Quant à la solubilité à l'équivalence, de l'équation,

$$[B^{\mu+}]^n [A^{\nu-}]^m = (nX)^n (mX)^m = s$$

on tire,

$$X = \sqrt[m+n]{\frac{s}{m^m n^n}} \quad (2)$$

Quand on compare les équations (1) et (2) pour $n = m$ on trouve $x = X$, c'est à dire qu'on obtient la fin de la titration à l'équivalence. En comparant pour $n > m$, on trouve en accord avec notre supposition, $x < X$, c'est à dire qu'on obtient la fin de la titration avant l'équivalence. Pour $n < m$, on trouve $x > X$ et comme cette inégalité n'a pas de sens physique, on peut penser que l'on obtient la fin de la titration après l'équivalence.

b. L'établissement de la formule permettant de calculer la solubilité du composé $B_n A_m$ obtenue par la titration du cation $B^{\mu+}$ par l'anion $A^{\nu-}$ en supposant que l'on arrive à la fin de la titration après l'équivalence

La concentration de l'anion $A^{\nu-}$ après l'équivalence est diminué d'une quantité $\frac{m}{n} c$ de l'ion-gramme y ajouté à la solution depuis le commencement de la titration, mais augmenté d'une quantité mx par suite de la dissolution de la phase solide. Comme l'existence du cation $B^{\mu+}$ dans la phase liquide après l'équivalence dépend seulement à la dissolution de la phase solide, sa concentration sera nx .

$$s = [A^{v-}]^m [B^{u+}]^n = \left(y - \frac{m}{n} c + mx \right)^m (nx)^n = U^m (nx)^n$$

Cette égalité est valable après l'équivalence.

$$\begin{aligned} E_B &= E_B^0 + k \ln [B^{u+}] = E_B^0 + k \ln (nx) \\ &= E_B^0 + k \ln s^{\frac{1}{m}} \bar{U}^{\frac{m}{n}} = E_B' - A \ln U. \end{aligned}$$

En répétant les mêmes opérations on trouve,

$$x = \sqrt[m+n]{s \frac{n^{2m-n}}{m^{3m}}}. \quad (3)$$

Comme on peut contrôler facilement, la valeur x tirée de cette équation est, pour $n < m$, moindre que X . Cela signifie qu'on arrive à la fin de la titration après l'équivalence, en accord avec notre supposition.

n et m étant les nombres qui dépendent des valences des ions titrés et titrants, les résultats obtenus plus haut peuvent être exprimés comme suit :

En précipitimétrie potentiométrique, on arrive à la fin de la titration à l'équivalence, si les valences des ions titrés et titrants sont égaux; avant l'équivalence si la valence des ions titrés est plus petite que celles des ions titrants et après l'équivalence dans le cas contraire.

Il est possible d'obtenir le même résultat par les courbes figurative (Fig. 1) de la titration de B^+ par A^- et de A^- par B^{++} et par la courbe de solubilité ci-bas (Fig. 2).

En effet le point d'inflexion de la courbe [courbe (1)] tracé soit par la titration de B^+ par A^- et soit par celle de A^- par B^+ en suivant la variation du potentiel de l'électrode B^+/B donne la solubilité bien déterminée $[0,25 \sqrt[3]{s_1}]$ suivant la formule (1) de la phase solide qui a la même composition (B_2A) dans tout les deux cas. Comme la formule (1) indique que la fin de la titration dans la titration de B^+ par A^- est du côté de l'ion B^+ , c'est à dire avant l'équivalence, dans le cas de la titration inverse, la courbe (1) nous laisse comprendre, que la fin de la titration sera après l'équivalence.

Dans le cas où la phase solide avait la composition BA_2 ,

cette fois comme A^- serait titré par B^{++} et en considérant la titration inverse [dans ce cas la solubilité à la fin de la titration est $0,25\sqrt[3]{s_2}$ suivant la même formule (1)] la courbe figurative (2) pourrait être tracé par le même raisonnement et les mêmes résultats seraient obtenu.

Ainsi, la règle donné par les auteurs à la page 18 de leur ouvrage aurait une explication.

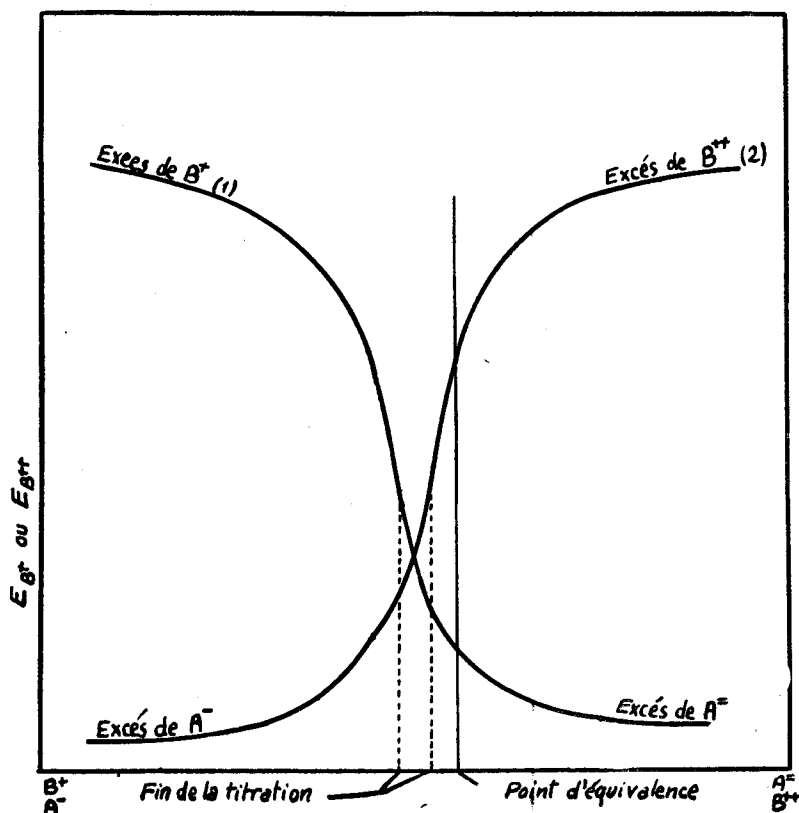


Fig. 1

D'autre part quelque soit la composition du composé précipité (B_2A , $n > m$ ou BA_2 , $n < m$) on voit que la solubilité à la fin de la titration peut être calculé seulement par les formule (1) ou (3).

B. Le cas où la valeur calculée pour la solubilité à la fin de la titration de la phase solide n'a pas de sens physique.

Dans la titration du cation B^{++} par l'anion A^- , comme la valence de l'ion titré est plus grande que celle de l'ion titrant, la fin de la titration arrive après l'équivalence :

$$[A^-]^2[B^{++}] = 4x^2(c - 0,5y + x) = s. \quad (4)$$

La valeur $\frac{dE_B}{dy}$ calculée d'après l'équation (4) qui est valable jusqu'à l'équivalence et en appliquant l'équation qui donne le potentiel de l'électrode B^{++}/B a son minimum à la valeur de $x = \sqrt[3]{s}$.

La même quantité $\frac{dE_B}{dy}$ calculée en considérant l'équation

$$[B^{++}][A^-]^2 = x(y - 2c + 2x)^2 = s \quad (5)$$

(5) qui est valable après l'équivalence et en appliquant l'équation qui donne le potentiel de l'électrode B^{++}/B , a son minimum à la valeur de $x = 0,25\sqrt[3]{s}$.

Le point d'intersection des courbes $x = f(y)$ obtenues par les équations (4) et (5) en prenant $s = 10^{-10}$, correspond, comme on le voit sur la figure (Fig. 2), aux valeurs $y = 2c$ (l'équivalence) $X = 0,63\sqrt[3]{s}$ (la solubilité à l'équivalence).

Bien que les parties pointillées des courbes n'ont pas de sens physique, les sommes des termes en paranthèse des équations (4) et (5) restent positives pendant la titration et par conséquent le terme logarithmique de l'équation de Nernst peut être calculé. Mais on trouve $y = 2c + 1,5\sqrt[3]{s}$, en mettant la valeur $x = \sqrt[3]{s}$ dans l'équation (4) et $x = 0,25\sqrt[3]{s}$ dans l'équation (5).

On voit ainsi que la valeur de x , ayant ou non un sens physique, montre bien la fin de la titration correctement et que l'erreur de la titration peut être calculée par ces deux valeurs. En effet, si le volume de la solution titrée est un litre et s'il reste constant pendant la titration, on voit que la fin de cette titration arrive avec un excès de $1,5\sqrt[3]{s}$ ion-grammes de l'ion titrant.

D'autre part, la raison d'obtenir parfois des valeurs n'ayant pas de sens physique pour la solubilité de la phase solide à la

fin de la titration, est d'avoir employé deux équations différentes, pour tracer les courbes de solubilité et de titration, valables à deux côtés de l'équivalence.

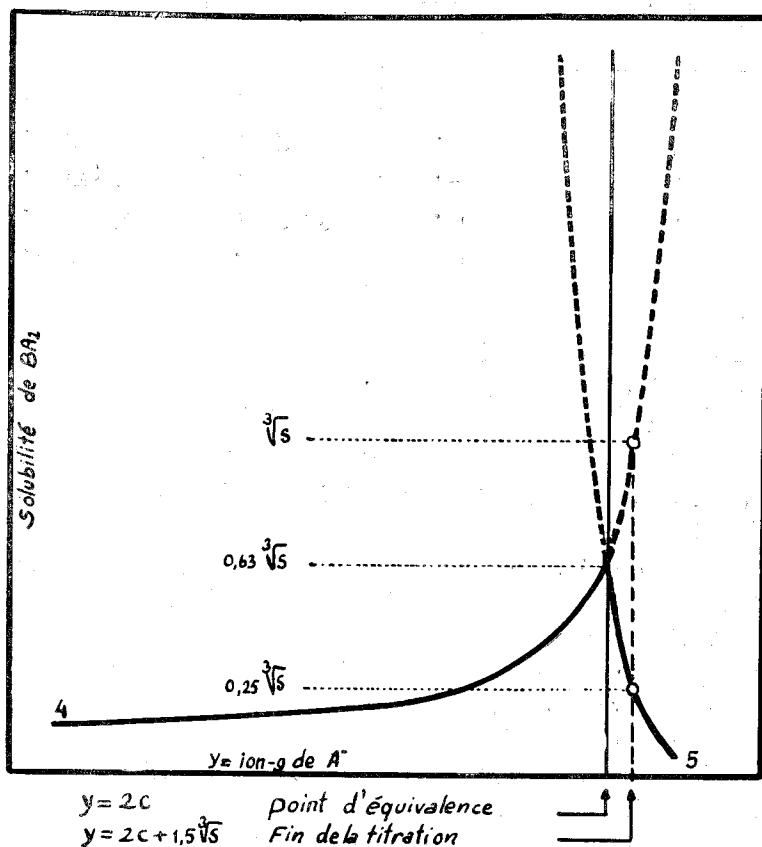


Fig. 2

C. La coïncidence des points d'inflexion des courbes obtenues en titrant du cation B^+ par l'anion A^- suivant les variations des potentiels des électrodes B^+/B et A^-/A séparément.

En effet ayant les égalités,

$$E_B = E_B^0 + k \ln [B^+] = E_B^0 + \frac{k}{2} \ln s - \frac{k}{2} \ln [A^-]$$

$$E_A = E_A' - \frac{k}{2} \ln [A^-]$$

Partie titrée des ions Ag^+ . %	Concentration des ions Ag^+ non titré. c	Solubilité de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$ $x = [\text{C}_2\text{O}_4^{=}]$	$c + 2x = [\text{Ag}^+]$
99	10^{-3}	10^{-6}	10^{-3}
99,7	$3 \cdot 10^{-4}$	$9,79 \cdot 10^{-6}$	$3,196 \cdot 10^{-4}$
99,8	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,797 \cdot 10^{-5}$	$2,359 \cdot 10^{-4}$
99,9	10^{-4}	$8,477 \cdot 10^{-5}$	$1,695 \cdot 10^{-4}$
100	0	$0,68 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$

et la différence entre E_A et E_B étant constante, on trouve $\frac{d^2 E_B}{(dc)^2} = \frac{d^2 E_A}{(dc)^2}$. Malgré cela, la seule raison pour laquelle les auteurs n'ont pas remarqué la coïncidence des points d'inflexions, est que la solubilité n'a pas été calculée avec une précision suffisante.

On a indiqué dans le tableau ci-dessus, les valeurs relatives à la titration de la solution d'un litre 0,1 M Ag^+ par l'anion $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$. Pendant cette titration, le volume de la solution titré est supposé constant et la solubilité est calculée par l'équation, $x(c + 2x)^2 = s$, en prenant $s = 10^{-12}$, où c est la concentration molaire du cation Ag^+ non titré pendant la titration, x la solubilité de l'oxalate d'argent en mol. par litre. L'hydrolyse de l'oxalate a été négligée.

Comme on peut le constater par ce tableau, en suivant la titration soit par la variation du potentiel du cation, soit par celle de l'anion, la fin de la titration serait obtenu pour le pourcentage de l'argent donné par l'égalité suivante :

$$99,8 + 0,1 \frac{7}{7+8} = 99,847 \% .$$

Il est possible d'obtenir le même résultat plus correctement en faisant intervenir le calcul d'erreur de la titration. La solubilité calculée à la fin de la titration par la formule (1) est $x = 0,25 \cdot 10^{-4}$. La concentration de l'ion d'oxalate à la fin de la titration est donc, égal à $0,25 \cdot 10^{-4}$. La concentration du cation Ag^+ calculé au même instant au moyen du produit de

$E_B = E_B^0 + 0,06 \log[B^+]$ $B^+ = Ag^+$	$\frac{\Delta E_B}{\Delta c} \times 10^3$ $\Delta c = 0,1$	$E_A = E_A^0 - 0,03 \log[A^{=}]$ $A^{=} = C_2O_4^{=}$	$\frac{\Delta E_A}{\Delta c} \times 10^3$ $\Delta c = 0,1$
$E_B^0 - 0,1800$	$42 \frac{\Delta^2 E}{(\Delta c)^2}$	$E_A^0 + 0,1800$	$42 \frac{\Delta^2 E}{(\Delta c)^2}$
-0,2097	79	+0,1508	79
-0,2176	86 +7	+0,1424	86 +7
-0,2262	78 -8	+0,1388	78 -8
-0,2340		+0,1260	

solubilité est $2 \cdot 10^{-4}$. Comme une partie ($0,5 \cdot 10^{-4}$) de cette quantité appartient à la solubilité de la phase solide, la concentration du cation Ag^+ non titré est $1,5 \cdot 10^{-4}$. Cela signifie donc qu'on arrive, pendant la titration de 0,1 ion-gramme d'argent par l'anion oxalate, à la fin de la titration sans que $1,5 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme d'argent a pu être titré. C'est à dire l'erreur de la titration est 0,15 %.

(Manuscrit reçu le 3 Novembre 1959)