

15 kop.



ELEKTROODIPROTSESSID

Füüsikalise keemia praktikum

1985

86-46

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL
Anorgaanilise keemia kateeder

ELEKTROODIPROTSESSID

Füüsikalise keemia praktikum

Teine, parandatud trükk

Кремль.

86-46

TARTU 1985

Elektromotoorjõu väärtusest arvutatakse võrrandi (1.30) põhjal a_1 . Lahustuvuskorrutis K_1 leitakse avaldisest

$$K_1 = a_1 \cdot a_3, \quad (1.31)$$

milles a_3 on halogeniidioonide aktiivsus 0,1 M KCl-, KBr- või KI-lahuses.

Ka a_3 loetakse võrdseks vastava lahuse keskmise aktiivsusega, mille arvutamisel kasutatakse f^{\pm} tabeliandmeid (keskmise aktiivsuskoeffitsiendi väärtused 0,1 M KCl-, KBr- ja KI-lahuses on vastavalt 0,76, 0,78 ja 0,80).

Olles kirjeldatud viisil määratud hõbehalogeniidi küllastatud lahuses Ag^+ -ioonide aktiivsuse a_1 eksperimentaalselt ning halogeniidioonide aktiivsuse a_3 arvutuslikult, saame avaldisest (1.31) otsitava lahustuvuskorrutise.

2. peatükk

POTENTSIOOMETRIA

2.1. Elektrodipotentsiaali mõiste

Galvaanielement koosneb kahest elektroodist, millest ühel kulgeb redutseerimis- ja teisel oksüdeerimisreaktsioon. Elektrodireaktsioonide võrrandite (1.3), (1.4) kombineerimisel saadakse elemendis toimuva keemilise muundumise võrrand (1.5). Seega on elektrood suhteliselt iseseisev galvaanielemendi osa ja on mõistetav katse siduda elektrodiga teatavat osa emj-st. Nii jõuamegi elektrodipotentsiaali mõisteni. Elektrodipotentsiaal iseloomustab elektrodireaktsioone (1.3) ja (1.4) samavõrd, kui elemendi emj. iseloomustab elemendis kulgevat summaarset reaktsiooni (1.5). Seejuures oletatakse, et elektrodipotentsiaalide erinevus määrab emj. väärtuse

$$E = E_2 - E_1, \quad (2.1)$$

kus E_1 ja E_2 tahistavad elektrodipotentsiaale.

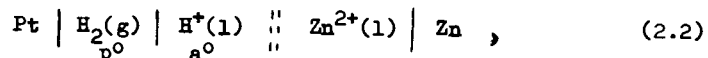
Toodud avaldist tuleb pidada formaalseks, sest võrrand (1.6) näitab, et peale ühe või teise elektrodiga seotud suuruste $\Delta \psi_1$ ja $\Delta \psi_2$ sisaldab emj. veel mõlema elektroodi materjalist olenevat suurust V_2 .

Üksikelektroodi absoluutset elektrodipotentsiaali ei ole võimalik määrata. Kasutatakse aga suhtelisi elektrodipotentsiaale, mis on väljendatud mingi universaalse võrdluselektroodi suhtes, mille potentsiaal on võetud võrdseks nulliga. Selliseks universaalseks võrdluselektroodiks on standardne vesinikelektrood, s. t. atmosfäärirõhul (0,1013 MPa) vesinikuga küllastatud ja ühega võrdse vesinikioonide aktiivsusega* lahusesse sukeldatud platineeritud plaatinaelektrood $Pt | H_2 (p^{\circ} = 0,1 \text{ MPa}) | \text{lahus} (a_{H^+}^{\circ} = 1)$.

* Tavaliselt kasutatakse tugevate hapete lahuseid, milles $a_{H^+} = 1$, kuigi teoreetiliselt peaks olema lahuses $a_{H^+} = 1$.

Rahvusvahelise kokkuleppe kohaselt loetakse emj. arvuliselt võrdseks elemendi skeemi parempoolse elektrodipotentsiaaliga, kui vasakpoolseks elektrodiks on standardne vesinikelektrood, mille potentsiaal võetakse võrdseks nulliga. Järelikult on elektrodipotentsiaal sisuliselt teatava elemendi emj., millest on ka tingitud nende suuruste ühesugune tähistamisviis (elektrodipotentsiaal antakse tavaliselt elektrodipotentsiaalide sümbolitega sulgudes).

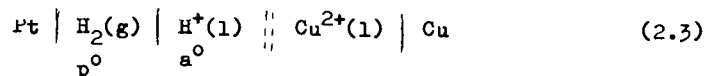
Näiteks tuleb tsinkelektroodi potentsiaali leidmiseks koostada galvaanielement



mis koosneb standardsest vesinikelektroodist ($p^0 = 0,1 \text{ MPa}$, $a_{\text{H}^+}^0 = 1$) ning tsinkelektroodist Zn^{2+} -soola lahuses.* Elemendi emj. (seega ka tsinkelektroodi potentsiaal) on negatiivne. Kui Zn^{2+} -ioonide aktiivsus lahuses on võrdne ühega, siis on elemendi emj. võrdne $-0,763 \text{ V}$, mida loetakse tsinkelektroodi standardpotentsiaaliks, seega

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V.}$$

Vaskelektroodi potentsiaali defineeritakse elemendi



elektromotoorjõuna. Vaskioonide ühega võrdse aktiivsusega lahuse puhul on elemendi emj. võrdne vaskelektroodi standardpotentsiaaliga

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V.}$$

Arvestades võrrandit (2.1), saame leida vask-tsinkelemendi standardse emj.:

$$E^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ V,}$$

mis langeb hästi kokku otseselt mõõdetud emj. väärtusega.

* Kahte vertikaalset punktiirjoont \parallel kasutatakse elimineeritud difusioonipotentsiaaliga vedelike piirpinna märkimiseks.

Elektrodipotentsiaali väljendab Nernsti võrrand, mis näiteks tüüpilise metallelektroodi korral omab kuju

$$E(\text{M}^{2+}/\text{M}) = E^0(\text{M}^{2+}/\text{M}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{M}^{2+}). \quad (2.4)$$

Järelikult sõltub elektrodipotentsiaal E^0 kaudu elektrodipotentsiaalide omadustest ja metallioonide aktiivsuse $a(\text{M}^{2+})$ kaudu lahuse koostisest.

Elektroodi standardpotentsiaali saab eksperimentaalselt määrata, uurides elektrodidist ja standardsest vesinikelektroodist koosneva elemendi emj. sõltuvust lahuse kontsentratsioonist (vt. ptk. 1, töö nr. 2). Elektrodide E^0 väärtused võetakse tabelitest. Standardpotentsiaalide tabelite abil võib koostada väga mitmesuguste keemiliste reaktsioonide võrrandeid ning otsustada nende reaktsioonide suuna ja muundumise täielikkuse üle.

2.2. Elektrodide liigitamine

Mistahes elektrodil kulgeb redutseerimis-oksüdeerimisreaktsioon, millest võtavad tavaliselt osa elektrokeemiliselt aktiivne elektrodipotentsiaal ja lahuses olev reaktsioonivõimeline komponent. Kasutades redoksreaktsioonist osavõtvate ainete märkimiseks sümboleid Oks ja Red, võime kirjutada elektrodireaktsiooni võrrandi üldkuju



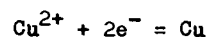
Elektrodipotentsiaali määrab tasakaal süsteemi redutseeritud ja oksüdeeritud osakeste vahel. Tasakaalipotentsiaali väljendab võrrand

$$E(\text{Oks}/\text{Red}) = E^0(\text{Oks}/\text{Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Oks})}{a(\text{Red})}, \quad (2.6)$$

kus $a(\text{Oks})$ ja $a(\text{Red})$ tähistavad süsteemi oksüdeeritud ja redutseeritud vormide aktiivsusi. Kui redoksreaktsiooni mõned komponendid on tahked ained, mille keemiline potentsiaal reaktsiooni vältel ei muutu, siis nende ainete aktiivsused loetakse võrdseks ühega.

On levinud elektrodide liigitamine elektrodiprotses-

sist osavõtvate ainete Oks ja Red iseloomu järgi. E si -
m e s t l i i k i e l e k t r o o d i d e k s o n s e l -
lised elektrodid, kus Red-vormiks on elektroodi metall ja
Oks-vormiks vastavad lihtioonid. Näiteks määrab tasakaalu-
võrrand

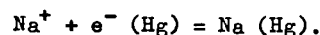


vaskelektroodi potentsiaali:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}). \quad (2.7)$$

Analoogiliselt võrrandile (2.7) võib koostada ka teis-
te metallelektroodide potentsiaali avaldised.

Analoogilised metallelektroodidele on amalgaamelekt-
roodid, millel kulgeb näiteks protsess



Na-amalgaamelektroodi potentsiaali võrrand esitatakse kujul

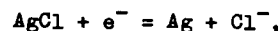
$$E(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = E^0(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Na}^+)}{a(\text{Na})}, \quad (2.8)$$

kus $a(\text{Na})$ on naatriumi aktiivsus amalgaamis.

T e i s t l i i k i e l e k t r o o d i d e p u h u l
on elektrodimetall kaetud selle metalli rasklahustuva soo-
la või oksiidikihiga, lahuse aga sisaldab soola anioone, H^+ -
või OH^- -ioone. Mitmed teist liiki elektrodid on hästi re-
produtseeritava ja püsiva potentsiaaliga, mistõttu neid ka-
sutatakse praktikas võrdluselektroodidena.

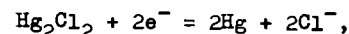
Alljärgnevalt tuuakse mõnede teist liiki elektrodide
potentsiaali avaldised ja elektrodireaktsioonide võrran-
did:

a) hõbe-hõbekloriidelektrood



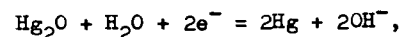
$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-); \quad (2.9)$$

b) kalomelelektrood



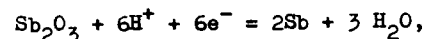
$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-); \quad (2.10)$$

c) elavhõbe-elavhõbeoksiidelektrood



$$E(\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{OH}^-); \quad (2.11)$$

d) antimon-antimonoksiidelektrood

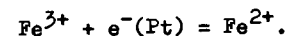


$$E(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) = E^0(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (2.12)$$

Õhus seisnud antimonelektrood on kaetud Sb_2O_3 õhukese
kihiga. Sellise elektroodi potentsiaal on vastavalt võrran-
dile (2.12) ainult H^+ -ioonide aktiivsuse funktsioon. Pin-
nal olevate Sb-oksiidide koosseis ja omadused on muutlikud,
mistõttu $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}$ -elektroodi potentsiaali väärtused ei ole
nii hästi reprodutseeritavad kui teistel vaadeldud teist
liiki elektroodidel.

Esimest ja teist liiki elektrodide korral võtab elekt-
roodireaktsioonist otseselt osa elektrodimetall. Elektro-
keemias kasutatakse tihti ka inertseid elektroode, mis ise
reaktsioonist osa ei võta, kuid on vajalikud elektronide
ülekandjatena lahuses või gaasifaasis olevate Oks- ja Red-
vormis ainete vahel. Selliseid elektroode tuntakse r e -
d o k s e l e k t r o o d i d e n i m e a l l .^{*}

Liitsa redokselektroodi näitena vaatleme $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -
elektroodi, mida iseloomustab inertse plaatinaelektroodi
pinnal kulgev protsess

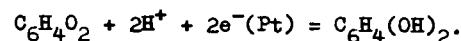


Pt-elektrood omandab Fe^{3+} ja Fe^{2+} sisaldavas lahuses potent-
siaali, mille määrab võrrand

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}. \quad (2.13)$$

^{*} Siin räägitakse redokselektroodidest kitsamas mõt-
tes, sest põhimõtteliselt on kõik (ka I ja II liiki) elekt-
roodid redokselektroodideks.

Keerukamatest redoksreaktsioonidest võivad osa võtta ka vesinik- (või hüdroksiid-)ioonid. Praktelist tähtsust omab nn. kinhüdroonelektrood, millel kulgeb reaktsioon ki-nooni (k) ja hüdrokiiooni (hk) vahel:



Kiiooni ja hüdrokiiooni ekvimolekulaarsed segu ja H^+ -ioone sisaldavasse lahusesse viidud Pt-elektrood omandab potentsiaali, mis iseloomustab ülaltoodud redokstasakaalu. Antud juhul saame võrrandi (2.6) põhjal kirjutada

$$E(k/hk) = E^0(k/hk) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_k \cdot a_{H^+}^2}{a_{hk}}. \quad (2.14)$$

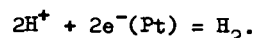
Et kiioon ja hüdrokiioon on vähelahustuvad molekulaarsed ained, mille kontsentratsioon lahuses on ühesugune, võime võtta $a_k = a_{hk}$ ja esitada avaldise (2.14) lihtsamal kujul

$$E(k/hk) = E^0(k/hk) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \quad (2.15)$$

Et $E(k/hk)$ ja lahuse pH vaheline sõltuvus võrrandi (2.15) järgi on lineaarne, võib kinhüdroonelektroodi potentsiaali määramise teel iseloomustada lahuse pH väärtust.

Redokselektroodide eraldi rühma moodustavad gaas-elektroodid. Ka antud juhul võetakse elektroodi materjaliks plaatina. Elektroodile juhitud elektrokeemiliselt aktiivne gaas kemosorbeerub elektroodi pinnal. Pt-elektroodi adsorptsioonivõime tõstmiseks kaetakse selle pind elektrolüütiliselt platinamusta kihiga.

Nii näiteks annab vesinikelektroodi platineeritud Pt-elektrood, mis on sukeldatud vesinikuga küllastatud ja H^+ -ioone sisaldavasse lahusesse. Elektroodil esineb tasakaal vastavalt võrrandile

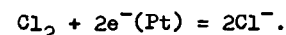


Vesinikelektroodi potentsiaal ei sõltu inertse elektroodi materjalist, vaid ainult vesinikioonide aktiivsusest lahuses ja vesiniku osarõhust lahuse kohal, seega

$$E(H^+/H_2) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p(H_2)}. \quad (2.16)$$

Vastavalt kehtivale kokkuleppele on $E^0(H^+/H_2) = 0$.

Kloorelektroodi puhul leiab Pt-elektroodil aset reaktsioon lahustunud Cl_2 - ja Cl^- -ioonide osavõtul



Nernsti võrrand antakse kloorelektroodi korral kujul

$$E(Cl_2/Cl^-) = E^0(Cl_2/Cl^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl^-}^2}{a(Cl_2)}. \quad (2.17)$$

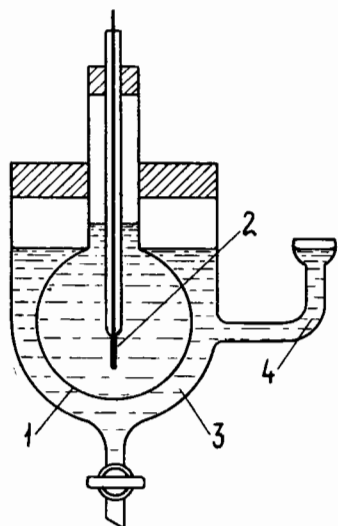
2.3. pH potentsiomeetriline määramine. Ionselektiivsed elektroodid

Potentsiomeetria eesmärgiks on ionide aktiivsuse või kontsentratsiooni määramine potentsiaali mõõtmise teel. Mõõtmiseks tuleb valida sobiv indikaatorelektrood, mille potentsiaal sõltub Nernsti võrrandi järgi uuritavate ionide aktiivsusest. Kõige enam on tuntud pH potentsiomeetrilise määramise meetod, kus indikaatorelektroodidena leiavad kasutamist eelmises punktis vaadeldud vesinikelektrood (vt. valem (2.16)), kinhüdroonelektrood (vt. valem 2.15)), antimon-antimonoksiidelektrood (vt. valem (2.12)) ja teised.

Suurt praktilist väärtust omavad ionselektiivsed elektroodid, mis on spetsiifiliselt tundlikud ainult määratavatele ionidele. Elektroodide ionselektiivsed omadused on tingitud poolläbilaskvate membraanide kasutamisest.

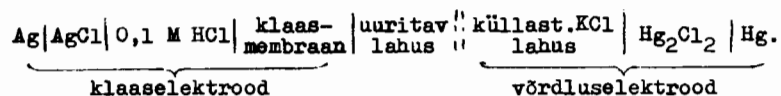
Laialdaselt on tuntud klaaselektroodi kasutamine pH potentsiomeetrilisel määramisel. Klaaselektroodi võtsid esimesena kasutusele F. Haber ja K. Klemensiewicz 1909. a. Elektrood kujutab endast erilisest klaasisordist (näiteks sordist, milles on 72 % SiO_2 , 8 % CaO , 20 % Na_2O) valmistatud õhukeseseinalist klaaskuulikest, mis on joodatud klaasitoru otsa (vt. joon. 10). Klaaskuulikesse on valatud teatava kontsentratsiooniga standardlahus (tavaliselt 0,1 M HCl)

ning lahusesse on viidud püsivat potentsiaali omav elektrood (tavaliselt hõbe-hõbekloriidelektrood).



Klaaselektrood sukeldatakse tundmatu pH-ga lahusesse ja tema potentsiaal mõõdetakse võrdluselektroodi (näiteks kalomelelektroodi) suhtes. Klaaselektroodist ja kalomelelektroodist koosneva elemendi üldskeem on järgmine:

Joon. 10. Klaaselektrood (1 - õhukeseseinaline klaaskuulike, 2 - hõbe-hõbekloriidelektrood 0,1 M HCl-lahuses, 3 - uuritav lahus, 4 - klaaselektroodi võrdluselektroodiga ühendav elektrolüütsild).



Klaaselektroodi potentsiaali saab avaldada vesinikioonide aktiivsuste suhte kaudu

$$E_{kl} = E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (2.18)$$

kus a_1 on H^+ -ioonide aktiivsus sisemises lahuses ja a_2 on aktiivsus uuritavas (välimises) lahuses. Suurust E_a nimetatakse assümmeetriapotentsiaaliks. Assümmeetriapotentsiaal mis on olemas klaaskuulike välis- ja sisepinna erinevatest omadustest, on enamasti väike suurus ja seda saab arvesse võtta elektroodi kalibrimisel.

Vesinikioonide aktiivsus sisemises lahuses on püsiv $a_1 = \text{const}$, seega võib võrrandi (2.18) ümber kirjutada kujul

$$E_{kl} = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (2.19)$$

kus a_{H^+} on H^+ -ioonide aktiivsus uuritavas lahuses ja klaaselektroodi standardpotentsiaal $E_{kl}^0 = E_a - \frac{RT}{F} \ln a_1$. Et E_a on ajas muutuv suurus, tuleb klaaselektroodi standardpotentsiaal määrata elektroodi kalibrimisel iga mõõtmise eel.

pH potentsiomeetrilisel määramisel on klaaselektroodil olulisi eeliseid vesinik- ja kinüdroonelektroodi ees. Klaaselektroodi potentsiaal püstitub kiiresti. pH mõõtmiseks pole lahusesse tarvis viia kõrvalaineid. Klaaselektroodi potentsiaalile ei avalda mõju ei redutseerijad ega oksüdeerijad, nn. elektroodimürgid (As-, Sb-, Se-, Te-ühendid, sulfiidid, H_2S jt.), elektropositiivsete metallide ioonid, paljud kolloidsed ja orgaanilised ained. Klaaselektrood on edukalt kasutatav pH määramisel hägustes vedelikes, emulsioonides, mittevesilahustes ja bioloogilistes süsteemides.

Klaaselektroodi puuduseks on klaasembraani suur oomiline takistus, mistõttu klaaselektroodiga elemendi emj. määramiseks tuleb kasutada eriseadmeid: lamp- või transistorpotentsiomeetreid, elektromeetreid.

pH potentsiomeetrilisel määramisel kasutatavate indikaatorelektroodide omadusi on võrreldud alljärgnevas tabelis.

Klaasembraani struktuuri aluseks on silikaat-skelett, mille moodustavad räni aatomite vahendusel seotud hapniku aatomid või ioonid. Skeleti tühikutes paiknevad suhteliselt liikuvad katioonid. Klaasi koostisse kuuluvad katioonid

pH potentsiomeetrilisel määramisel kasutatavate
indikaatorelektroodide omadusi

Omadus	I n d i k a a t o r e l e k t r o o d			
	vesinik	kinhüdroom	Sb ₂ O ₃ /Sb	klaas
pH vahemik	0-14	1-8	1-10	0-12 sõltub klaa- sisordist
Mõõtmis- täpsus (pH ühikut)	±0,002	±0,002	±0,1	±0,02
Mõõtmiseks vajalik aeg (min)	30-60	5	3	<1
Vesinik- elektroodi funktsiooni kehtivus	Kehtib	Kehtib	Uldiselt ei kehti, vajab kalibri- mist	Kehtib, kuid vajab regu- laarset ka- liibrimist
Mõõteele- mendi si- setakistus	Madal	Madal	Madal	Kõrge
Puudused	Elektroodil on tugeva redutseeri- ja omadu- sed, lahuse küllastami- ne H ₂ -ga ja potent- siaali püs- titamine on aeglane	Kitsam pH- de vahemik, soolaviga, kinhüdroom saastab lahust	Potentsiaa- li väärtus- te halb re- produtsee- ritavus, ajalise muu- tumise efekt, ka- liibrimise vajadus	Elektrood on kergesti purunev, ka- liibrimise vajadus, suur sise- takistus, leelisevi- ga
Mõõtmist segavad ained	Hapnik ja teised oksüdeerijad ja redutseerijad, leelised, soolad, valgud, amiinid, ropositiivsete metallide ioonid, jad "elektroodimürgid"	Oksüdeerijad ja redutseerijad, leelised, soolad, valgud, amiinid, kompleksimoodustajad	Oksüdeerijad, Cu ²⁺ -ioonid, Cl ₂ , H ₂ S, leelised, orgaanilised ained	Tugevalt leeliseline keskkond, mõned kolloidid, fluoriidid ja HF, elektroodi pinnale sadenevad ained

(näiteks Na⁺) astuvad lahusega kokkupuutumisel osaliselt vahetusse lahuses olevate vesinikioonidega vastavalt võrrandile



Järelikult on piirpind klaas - lahus ainult katioone läbilaskev, kusjuures läbilaskvus oleneb ka katioonide mõõtetest. Ruumiliste takistuste tõttu ei saaioonivahetusreaktsioonist osa võtta liiga suured katioonid. Ülaltoodud vahetusreaktsioonist võtab osa üliõhukene klaasikiht membraani sise- ja välispinnal, elektrijuhtivuse membraani sisemuses määravad ikkagi Na⁺-ioonid.

Vaadeldesioonivahetusprotsesse klaaselektroodi välispinnal sõltuvalt lahuse koostisest, tuletas B. Nikolski klaaselektroodi potentsiaali võrrandi

$$E_{kl} = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln (K a_{Na^+} + a_{H^+}), \quad (2.20)$$

kus K tähistab klaasi pindkihi ja lahuse vahel kulgevaioonivahetusprotsessi tasakaalukonstanti ($K = 10^{-10} - 10^{-14}$).

Happelises, neutraalses ja nõrgalt aluselises keskkonnas on $a_{H^+} \gg K a_{Na^+}$ ja klaaselektrood käitub nagu vesinikelektrood, sest klaaselektroodi potentsiaali määrab sel juhul võrrand (2.19).

Leeliselises keskkonnas kehtib tingimus $a_{H^+} \ll K a_{Na^+}$, mille arvestamisel võrrandis (2.20) saadakse valem

$$E_{kl} = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}, \quad (2.21)$$

kus $E_{kl}^0 = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln K$. Nendes tingimustes on klaaselektrood selektiivne Na⁺-ioonide suhtes ning teda võib kasutada nende ioonide aktiivsuse määramiseks. Klaasisordi valikuga võib elektroodi töötamise seda piirkonda laiendada ja luua elektroode, mis on selektiivsed mitmesuguste leelismetallide katioonide ja ka teiste katioonide (Ag⁺, Tl⁺, NH₄⁺) suhtes.

Peale klaaselektroodi on tuntud suur hulk teisiiooniselektiivseid elektroode. Kõikides nendes elektroodides kasutatakse poolläbilaskvaid membraane, milleks võivad olla

tahked või vedelad ioonidid, soolade monokristallid jm. Nii näiteks on F^- -iooni suhtes tundlikus elektroodis membraaniks LaF_3 monokristall, mis toatemperatuuril laseb selektiivselt läbi ainult F^- -ioone. Peale nimetatute võibioon-selektiivsete elektroodide abil määrata veel teiste halogeniidioonide, NO_3^- , ClO_4^- , S^{2-} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} jt. ionide aktiivsust lahuses.

On teada, et ensüümid erakordselt spetsiifiliselt toimivate katalüsaatoritena võivad esile kutsuda ainult ühe aine muundumist paljude teiste lähedaste omadustega ainete juuresolekul. Seda ensüümide omadust on ära kasutatudioon-selektiivsete elektroodide selektiivsuse tõstmiseks ja nende elektroodide rakendusala laiendamiseks mitmesuguste orgaaniliste ainete (glükoosi, karbamiidi, amiinohapete) kvantitatiivsel määramisel.

2.4. Elektroodipotentsiaalide määramine

Elektroodipotentsiaalide määramine on võimalik ainult elektromotoorjõudude mõõtmise teel. Selleks koostatakse element uuritavast elektroodist ja võrdluselektroodist. Määramisele elemendi emj. kompensatsioonimeetodil ja teades võrdluselektroodi potentsiaali, saame arvutada uuritava elektroodi potentsiaali väärtuse.

Võrdluselektroodina on kasutatav igasugune küllalt püsiva potentsiaaliga elektrood. Kui võrdluselektroodiks on vesinikelektrood ühega võrdse vesinikioonide aktiivsusega lahuses, jäävad elektroodipotentsiaali määramisel ära igasugused täiendavad arvutused, sest elemendi emj. on sel juhul arvuliselt võrdne uuritava elektroodi potentsiaaliga. Siiski on vesinikvõrdluselektroodi kasutamine paljudel juhtudel tülikas ja aegaviitev.

Võrdluselektroodidest on kõige enam tuntud kalomel-elektrood, mille valmistamist ja töötamist on kirjeldatud eespool (vt. 1. ptk. töö nr. 3 ja 2. ptk. punkt 2). Kasutatakse 0,1 M, 1 M ja küllastatud KCl-lahusega täidetud kalomel-elektroode. Täpsete mõõtmistega on määratud kalomel-

elektroodi potentsiaaliid mitmesugustel temperatuuridel. Täpse potentsiaali väärtuse saab arvutada järgmiste empiiriliste avaldiste alusel (kui katsetemperatuur on vahemikus 5...35 °C).

0,1 M KCl-lahus	$E = 0,335 - 7 \cdot 10^{-5} (T - 298)$
1,0 M KCl-lahus	$E = 0,2810 - 2,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$
Küllastatud KCl-lahus	$E = 0,2420 - 7,6 \cdot 10^{-4} (T - 298)$

Täpsete mõõtmiste puhul tuleb eelistada esimest elektroodi, mille potentsiaali temperatuurikoefitsient on kõige väiksem. Kõige mugavam on siiski küllastatud KCl-lahusega täidetud elektroodi kasutamine.

Võrdluselektroodidena leiavad kasutamist veel mitmed teised teist liiki elektroodid.

Potentsiaali määramisel püütakse võrdluselektrood valida nii, et elemendis poleks erinevate lahuste kokkupuutepindu ja difusioonipotentsiaali. Kui uuritav elektrood on kloriidiooni sisaldavas lahuses, siis kasutame võrdluselektroodina kalomel-elektroodi või hõbe-hõbekloriidelektroodi. Sulfaatiooni sisaldavas lahuses on võrdluselektroodiks kõige sobivam Hg_2SO_4/Hg -elektrood. Bromiid- või jodiidioonide esinemise korral mõõdetakse potentsiaal $AgBr/Ag^-$ või AgI/Ag^- elektroodi suhtes. Hüdroksiidide lahustes on võrdluselektroodiks Hg_2O/Hg -elektrood.

Kuigi elektroodipotentsiaali võrrandite (vt. punkt 2.2) järgi sõltub E selle iooni aktiivsuse logaritmist, mille suhtes antud elektrood töötab pööratavalt, siiski ei võimalda elektroodipotentsiaali mõõtmine määrata üksikute ionide aktiivsust. Elektroodipotentsiaali mõõdetakse alati võrdluselektroodi suhtes, seega mõõdetakse tegelikult elektromotoorjõudu, mille määrab lahuse keskmine aktiivsus. Nii näiteks iseloomustab potentsiomeetriliselt määratud happe lahuse pH sisuliselt happe ionide keskmist aktiivsust (mida mõnel juhul võib lugeda ligikaudu võrdseks H^+ -ioonide aktiivsusega).

Töö nr. 1. pH kolorimeetriline määramine

1. Tööülesanne.

Määrata puhvermeetodil uuritava lahuse pH.

2. Töö käik.

Uuritava lahuse pH määramiseks tehakse kõigepealt indikaatorpaberiga kindlaks ligikaudne pH väärtus. Seejärel valitakse indikaator, mille pöördealas asub uuritava lahuse pH. Indikaatorite pöördealad on toodud tabelis.

Indikaator	Indikaatori pöördeala	Indikaatori värvus pöördeala äärtel
Tümooolsinine	1,2 - 2,8 8,0 - 9,6	punane - kollane kollane - sinine
Tropeoliin OO	1,3 - 3,0	punane - kollane
Metüüloranž	3,1 - 4,4	punakasoranž - kollakasoranž
Metüülpunane	4,2 - 6,3	punane - kollane
Broomkresoolpurpur	5,2 - 6,8	kollane - lilla
Broomtümooolsinine	6,0 - 7,6	kollane - sinine
Kresoolpunane	7,2 - 8,8	kollane - punane
Fenoolftaleiin	8,0 - 9,8	värvitu - punane

pH täpsemaks määramiseks valmistatakse valitud^{*} indikaatori pöördealas standardlahused iga 0,2 pH ühiku järel.

Standardlahuste valmistamiseks vajalike komponentide hulgas saame joonisel 37 (lisas) toodud kõveralt. Joonisel 37 esitatud graafikul on abtsisateljel pH väärtused, ordinaatteljel aga I komponendi hulk 10 cm³ puhverlahuses^{**}.

^{*} Indikaatori valikut kontrollitakse järgmiselt. Katseklaasi valatakse 1 ml uuritavat lahust ja lisatakse 1 tilk valitud indikaatorit. Saadav värvus peab olema nn. segavärvus, s.t. äärmiste värvuste vahepealne.

^{**} Sõltuvalt puhversüsteemist võivad standardlahuste valmistamisel komponentide vahekorrad ka teistsugused olla.

Näiteks selleks, et valmistada standardlahust, mille pH = 5, tuleb mõõta 4,8 cm³ I komponenti (0,067 M Na₂B₂O₇ · 10 H₂O lahus) ja lisada 5,2 cm³ II komponenti (0,067 M KH₂PO₄ ja 0,067 M (COOH)₂ · 2H₂O lahus).

Pärast standardlahuste valmistamist lisatakse igale 2 - 3 tilka valitud indikaatori lahust. Puhtasse katseklaasi mõõdetakse 10 cm³ uuritavat lahust ning lisatakse sellele samuti 2 - 3 tilka indikaatori lahust. Edasi võrreldakse, millise standardlahuse värvusega ühtib uuritava lahuse värvus. Lahused, mille värvused ühtivad, on võrdse pH-ga. Kui uuritava lahuse värvus on kahe standardlahuse värvuse vahepealne, on ka uuritava lahuse pH kahe standardlahuse pH-de keskmine.

Sellisel meetodil on võimalik määrata igasuguse värvitu lahuse pH täpsusega ±0,1 pH ühikut.

Töö nr. 2. pH potentsiomeetriline määramine

1. Tööülesanne.

Määrata uuritava lahuse pH vesinikelektroodi ja kinhüdroonelektroodi abil.

2. Töö käik.

pH potentsiomeetrilise määramise indikaatorelektroode - vesinikelektroodi ja kinhüdroonelektroodi - on kirjeldatud põhimõttelisest küljest punktides 2.2 ja 2.3.

Vesinikelektroodi valmistamist tutvustati ptk. 1 töös nr. 2. pH määramiseks vesinikelektroodi abil viiakse platinieritud plaatinaelektrood uuritavasse lahusesse ja juhitakse lahusest läbi vesinikku. Pärast lahuse küllastamist vesinikuga omandab vesinikelektroodi potentsiaal konstantse väärtuse, mis määratakse küllastatud KCl-lahusega kalomelelektroodi suhtes. Lahuse pH arvutamisel lähtutakse valemist (2.16).

Vesinikelektroodi potentsiaali sõltuvuse vesinikiooni- de aktiivsusest määrab valem

$$E(H^+/H_2) = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (2.22)$$

Et $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ ja $F = 96487 \text{ C/mol}$, siis on lo-
garitmieelse koefitsiendi väärtus valemis (2.22):

$$\frac{RT}{F} 2,303 = 1,984 \cdot 10^{-4} T, \quad (2.23)$$

mis temperatuuril $T = 293 \text{ K}$ annab väärtuse $0,0582 \text{ V}$.

Ekspérimentaalselt määratakse kalomel-vesinikelemendi
elektromotoorjõud ja sellest arvutatakse pH. Kalomelelekt-
roodi potentsiaal katsetemperatuuril leitakse punktis 2.4
toodud valemite abil.

pH määramiseks kinnhüdroonelektroodi abil lisatakse
väikeses keeduklaasis olevale uuritavale lahusele veidi
kinnhüdrooni ja segatakse lahustumise kiirendamiseks. Seejä-
rel viiakse lahusesse platineerimata plaatinaelektrood ja
mõõdetakse selle potentsiaal kalomelelektroodi suhtes. pH
arvutamisel lähtutakse valemist (2.15).

Kinnhüdroonelektroodi kasutamisel tuleb arvestada asja-
olu, et elektrood on sobiv pH määramiseks happelises ja
neutraalses keskkonnas ($\text{pH} < 8$). Mõõtmisi aluselises kesk-
konnas segab hüdrokinooni oksüdatsioon õhuhapniku toimel.
Kui õhuhapniku mõju kõrvaldaksime, siis ikkagi ei kehtiks
aluselises keskkonnas hapetele iseloomulik $E(k/hk)$ lineaar-
ne sõltuvus pH-st. Põhjuseks on hüdrokinooni kui nõrga ka-
healuselise happe dissotsiatsioon, mis muudab redokspotent-
siaali avaldist (2.14), kuna lahusesse tekivad aine täien-
davad redutseeritud vormid $C_6H_4O_2H^-$ ja $C_6H_4O_2^{2-}$. Arvutus
näitab, et nimetatud asjaolu tõttu muutub kinnhüdroonelekt-
roodi potentsiaal leeliselises keskkonnas ($\text{pH} > 12$) üldse
lahuse pH-st sõltumatuks. On ilmne, et kinnhüdroonelektroo-
di ei saa kasutada ka oksüdeerivas või redutseerivas lahu-
ses.

Kinnhüdroonelektroodi standardpotentsiaali väärtused
kolmel temperatuuril on toodud tabelis.

Temperatuur °C	E^0 (k/hk)
15	0,7071
20	0,7034
25	0,6998

Mõõtmismetoodika omandamiseks on soovitatav esmalt teos-
tada 2 - 3 määramist puhverlahustega, mille pH on teada.
Seejärel saadakse õppejõult kontroll-lahus, mille pH tuleb
määrata vesinik- ja kinnhüdroonelektroodi abil. Kui arvutu-
sed tehtud, kontrollitakse vastust õppejõu juures. pH po-
tentsiomeetrilise määramise viga ei tohi ületada 0,1 pH
ühikut.

Mõõtmistulemused esitatakse tabelina:

Lahus	E	pH vesinik- elekt- roodi potent- siaali järgi	E_1 või E_2	pH kinnhü- droon- elektroo- di po- tentsiaa- li järgi	pH tege- lik väärt- tus	Viga
I puhverlahus						
II puhverlahus						
III puhverlahus						
Kontroll-lahus						

Töö nr. 3. pH määramine klaaselektroodiga

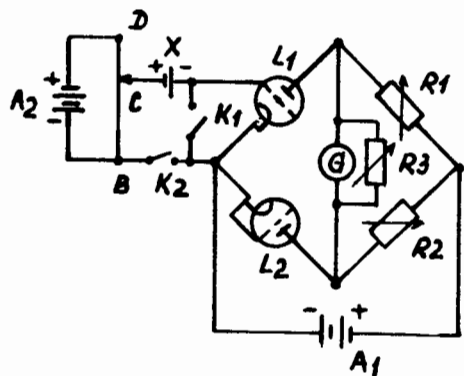
1. Tööülesanne.

Tutvuda lampipotentsiomeetri ehituse ja tööga ning
määrata uuritava lahuse pH klaaselektroodiga.

2. Lampipotentsiomeetri põhimõtteline ehitus ja kasuta-
mine.

Lampipotentsiomeetri põhimõtteline lihtsustatud skeem
on esitatud joonisel 11. Trioodid L_1 ja L_2 ning muudetavad
takistused R_1 ja R_2 on ühendatud silliskeemi, mille toite-

voolu annab patarei A_1 . Silla tasakaalustamiseks kasutatakse galvanomeetrit G , mille tundlikkus on reguleeritav takistuse R_3 abil. Silla-



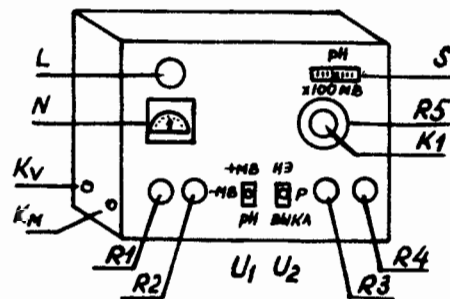
Joon. 11. Lamppotentsiomeetri skeem.

et galvanomeeter G näitab voolu puudumist. Silla tasakaaluoleku leidmisel kasutatakse algul väikest tundlikkust (R_3 on väike). Kui tasakaaluolek on ligikaudselt määratud, suurendatakse galvanomeetri tundlikkust (suurendatakse R_3) ning leitakse täpne tasakaaluasend.

Seejärel vähendatakse uuesti galvanomeetri tundlikkust ning lülitatakse lambi L_1 võrele uuritava elemendi negatiivne elektrood (lülitati K_1 avatud, lülitati K_2 sulatud). Selle tulemusena muutub lambi võre potentsiaal katoodi suhtes ning sild pole enam tasakaalus (galvanomeeter näitab voolu). Liikuva kontakti C nihutamisega leitakse reohordil BD liikuva kontakti selline asend, mille juures sild on jälle tasakaalus, s. t. uuritava elemendi emj. on kompenseeritud patarei A_2 pingelangusega sillatraadi osal BC . Teades liikuva kontakti asendit, võime seosest 1.22 arvutada elemendi emj. Täpsematel mõõtmistel võib kompenseerivaks seadmeks valida potentsiomeetri (näit. II-4, III TB-1).

Mõõtmistel võib kasutada ka laboratoorseid pH-meetreid (III-58, pH-260, pH-340 jt.).

Joonisel 12 on toodud pH-meetri III-58 esipaneeli skeem:



Joon. 12. pH-meetri III-58 esipaneeli skeem.

R_1 - võimendi nulli reguleeriv takistus;
 R_2 - klaaselektroodi asümmeetriat korrigeeriv takisti;
 R_3 - temperatuurikompensaator;
 R_4 - takistus potentsiomeetrilise ahela reguleerimiseks normaalelemendi järgi;
 R_5 - reohordi reguleerimisnupp;
 U_1 - ümberlülija mõõtmisteks +mV-, -mV- ja pH-ühikutes;

U_2 - ümberlülija potentsiomeetrilise ahela sisselülitamiseks ja reguleerimiseks normaalelemendi järgi;

L - signaallamp;

N - nullindikaator;

K_1 - lülitati mõõdetava elemendi lülitamiseks mõõtesüsteemi;

K_V - kalomelektroodi lülituspesa;

K_M - klaaselektroodi lülituspesa;

S - mõõteskaala.

Töötamisel III-58-ga reguleeritakse 5 - 10 min. pärast võrguvoolu sisselülitamist takisti R_1 abil võimendaja nii, et nullindikaator voolu ei näita.

Potentsiomeetrilise ahela reguleerimisel asetatakse ümberlülija U_1 piirkonda, kus tahetakse mõõtmisi läbi viia. Mõõtmistel millivoltides asetatakse happelistes keskkondades ümberlülija indeksile +mV, aluselistes keskkondades aga indeksile -mV ning mõõtmistel pH-ühikutes indeksile pH.

Ümberlülija U_2 viiakse hetkeks asendisse H3 ning takisti R_4 abil reguleeritakse seade nii, et nullindikaator voolu ei näita.

Mõõtmistel millivoltides on temperatuuri kompensator ja klaaselektroodi asümmeetriakorrekter automaatselt välja lülitatud.

Mõõtmistel pH ühikutes asetatakse temperatuuri kompensator R_3 jaotisele, mis vastab lahuse temperatuurile.

Märkus: Aparatuuri reguleerimisel tuleb jälgida, et lülili K_1 poleks sisse lülitatud.

3. Töö käik.

Klaaselektroodist, mis asetseb mõõdetavas lahuses, ja küllastatud KCl-lahusega kalomelektroodist koostatakse element ning mõõdetakse lampipotentsiomeetri abil tema emj. Kõigepealt teostatakse mõõtmised tuntud pH-ga lahustes (4 - 5 lahust) ja saadud tulemuste alusel koostatakse kaalibrimiskõver emj. sõltuvuse kohta pH-st.

Määrates nüüd uuritava lahuse korral emj., saame kaalibrimiskõveralt pH väärtuse. Mõõtmistulemused kantakse tabelisse. Emj. mõõtmistel III-58-ga pärast aparatuuri reguleerimist asetatakse ümberlülija U_2 asendisse P. Elektroodide nõusse valatakse mõõdetav lahus. Vajutades lülili K_1 , pööratakse reohordi R_5 seni, kuni nullindikaator voolu ei näita. Reohordi skaalalt saadakse lugem. Tulemused kantakse tabelisse:

Lahus	E	pH	Puhverlahuse koostis
I puhverlahus			
II puhverlahus			
III puhverlahus			
IV puhverlahus			
V puhverlahus			
Kontroll-lahus			

Mõõtmistel lampipotentsiomeetriga III-58 saab mõõtmisi teostada ka otse pH-ühikutes. Seda aga siis, kui uuritava lahuse pH on ligikaudselt teada ($\pm 1,5$ ühikut). Pärast aparatuuri reguleerimist asetatakse elektroodide nõusse la-

hus, mille pH ei erine määratavast rohkem kui ± 1 ühik. Reohord R_5 asetatakse jaotisele, mis vastab puhverlahuse pH-le ning ümberlülija U_2 asendisse P. Vajutades lülili K_1 reguleeritakse klaaselektroodi asümmeetriakorrekteriga (R_2) olukord, kus nullindikaator voolu ei näita.

Seejärel asetatakse elektroodide nõusse uuritav lahus ning vajutades lülili K_1 pööratakse reohordi R_5 seni, kuni nullindikaator voolu ei näita. Reohordi skaalalt loetakse uuritava lahuse pH.

Märkus: Töötamisel klaaselektroodiga tuleb silmas pidada, et klaaselektrood on äärmiselt õrn ja vähimigi ettevaatamatus võib esile kutsuda õhukese klaaskile purunemise. Seepärast ei tohi klaaselektroodi anumast välja võtta. Anuma täitmine ja tühjendamine peab toimuma ainult külgevade kaudu.

Töö nr. 4. Potentsiomeetriline tiitrimine

1. Tööülesanne:

- Hapete segus komponentide hulga määramine.
- Antud redokssüsteemi ühe komponendi hulga määramine otsesel diferentsiaaltitrimisel.

2. Potentsiomeetrilise tiitrimise põhimõte.

Potentsiomeetriline tiitrimine põhineb indikaatorelektroodi potentsiaali mõõtmisel. Indikaatorelektrood on pöörduv (s. t. elektroodi potentsiaal sõltub vastava iooni aktiivsusest) kas tiitritava aine ionide või siis lisatava reagenti ionide suhtes. Happe - aluse tiitrimisel kasutatakse indikaatorelektroodina vesinik-, kinhüdroon-, klaas- või metalloksiidelektroodi (Sb, Bi). Indikaatorelektroodist ja võrdluselektroodist (konstantse potentsiaaliga elektrood) koostatakse keemiline vooluallikas, mille emj. tiitrimise käigus pidevalt mõõdetakse.

Potentsiomeetriline tiitrimine on oma kõrge tundlikkuse ja täpsuse poolest tunnustatud analüüsimeetod, võimaldades uurida mitmeid neutralisatsiooni-, sadestus- ja komp-

leksimoodustamise reaktsioone ning redokssüsteeme. Tiitrida on võimalik mitmekomponendilisi süsteeme ilma komponente eelnevalt eraldamata ja ka värvilisi ning häguseid lahuseid.

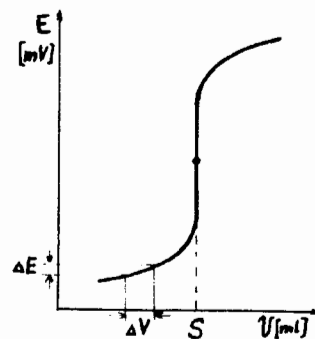
Meetodi puuduseks on aparatuuri keerukus, aeganõudvate graafikute joonestamine ja mõnel juhul indikaatorelektroodi tasakaalulise potentsiaali saabumise suhteliselt pikk aeg ning potentsiaali ebastabiilsus.

Tugeva happe tiitrimisel leelisega, viimase lisamisel algul indikaatorelektroodi potentsiaal muutub aeglaselt. Stõhhiomeetriapunkti läheduses hakkab potentsiaal kiiresti muutuma, läbinud stõhhiomeetriapunkti (lahuse pH = 7) aeglustub potentsiaali muutumine.

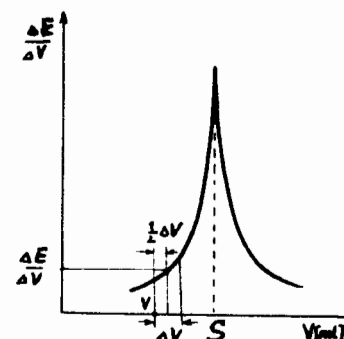
Indikaatorelektroodi potentsiaali muutust iseloomustab alltoodud tabel ja graafik (joon. 13), mis on koostatud 50 cm³ 0,1 M HCl tiitrimisel 0,1 M NaOH-lahusega temperatuuril 20 °C. Indikaatorelektroodiks on vesinikelektrood, sealjuures on arvestatud, et vee ionkorrutis $K_w = 10^{-14}$ ja aktiivne kontsentratsioon on võrdne tegeliku kontsentratsiooniga.

Juurdelisatud NaOH ruumala V cm ³	Lahuse pH	Indikaatorelektroodi potentsiaal -E (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	1,0	58	
45	2,3	133	1,67
49	3,0	174	10,2
45,5	3,3	191	34,0
49,9	4,0	232	102
49,95	4,3	249	340
50,0	7,03	408	3180
50,05	9,76	566	3180
50,1	10,06	583	340
50,5	10,76	624	102
51	11,06	641	34
55	11,76	682	10

Stõhhiomeetriapunkti S (graafikul kõvera käänpunkt) täpsemaks määramiseks kasutatakse diferentsiaalset graafi-



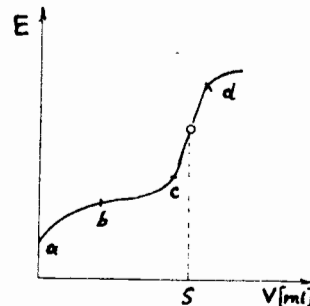
Joon. 13. Potentsiomeetrilise tiitrimise graafik (tugev hape + tugev alus).



Joon. 14. Potentsiomeetrilise tiitrimise diferentsiaalgraafik.

kut (joon. 14), kus ordinaatteljele on kantud potentsiaali muutus juurdelisatud leelise ruumalaühiku kohta $-\frac{\Delta E}{\Delta V}$.

Diferentsiaalse graafiku joonestamisel tuleb ordinaadi väärtus $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ kanda abstsissiteljele vastavalt $V + \frac{1}{2} \Delta V$ väärtusele. Mida väiksem valitakse ΔV väärtus (tavalise büreti kasutamisel $\Delta V = 0,1 \text{ cm}^3$), seda täpsem graafik saadakse.



Joon. 15. Potentsiomeetrilise tiitrimise graafik (nõrk hape + tugev alus).

Nõrga happe tiitrimisel leelisega potentsiaali muutus stõhhiomeetriapunkti juures on mõnevõrra väiksem kui tugeva happe tiitrimisel (joon. 15). Joonisel kõvera ab-osas potentsiaal kasvab seetõttu, et leelise lisamisel tekkinud sool mõjustab nõrga happe dissotsiatsiooni (H^+ -ioonide kontsentratsioon väheneb). Lõigul bc on tege-

mist puhverlahuse tekkimisega. Puhverdamisvõime tõttu H^+ -ioonide kontsentratsioon ja elektroodi potentsiaal leelise lisamisel muutub vähe. Nimetatud suurused hakkavad tunduvalt muutuma stöhhiomeetriapunkti alas lõigul cd, kus H^+ -ioonide kontsentratsioon on arvutatav

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_d \cdot K_w}{C}}$$

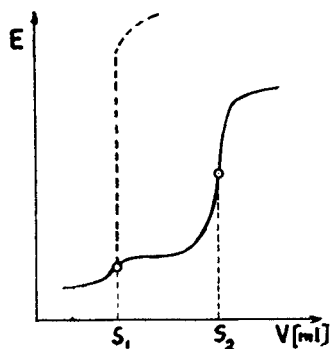
K_d - nõrga happe dissotsiatsioonikonstant,

K_w - vee ioonkorruutis,

C - soola kontsentratsioon stöhhiomeetriapunkti.

Nõrga happe tiitrimisel stöhhiomeetriapunkti lahuse pH on leeliselises piirkonnas ($pH > 7$) tekkinud soola hüdroliüsi tõttu.

Potentsiomeetriliselt on võimalik tiitrida nõrga ja tugeva happe segu, kui nende dissotsiatsioonikonstandid erinevad vähemalt 10^4 korda. Tiitrimisgraafiku (joon. 16) kõrval



Joon. 16. Potentsiomeetrilise tiitrimise graafik (nõrga ja tugeva happe segu + tugev alus).

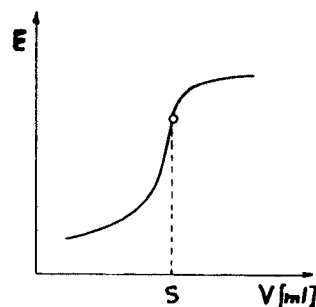
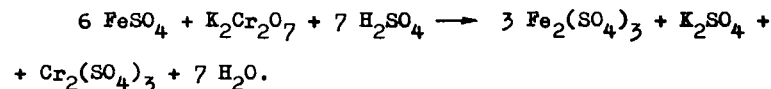
val esineb siis kaks käänu- (stöhhiomeetria-)punkti S_1 ja S_2 . Hapete segus on nõrga happe dissotsiatsioon täielikult tagasi tõrjutud H^+ -ioonide liia tõttu ning seepärast neutraliseeritakse algul tugev hape (stöhhiomeetriapunkt S_1). Punktiirjoon graafikul iseloomustaks potentsiaali muutust, kui oleks tegemist ainult tugeva happega. Hapete segus ilmuvad peale tugeva happe neutraliseerimist (S_1), lahusesse H^+ -ioonid nõrga happe dissotsieerumisel ja seepärast potentsiaali muutus stöhhiomeetriapunkti S_1 on suhteliselt väike. Järgnevalt neutraliseeritakse nõrk hape, mille stöhhiomeetriapunkt S_2 asub leeliselises piirkonnas eespool kirjeldatud põhjusel.

Redokssüsteemide potentsiomeetrilisel tiitrimisel kasutatakse indikaatorelektroodina siledat inertmetallist (näiteks plaatina) elektroodi, mille potentsiaali määravad redoksprotsessist osavõtvad elektronid.

Järgnevas tabelis on toodud näitena redokssüsteemid, kus võib rakendada potentsiomeetrilist tiitrimist. Mõningates redokssüsteemides osaleb H^+ -ioon, seega niisuguste reaktsioonide kulgemiseks on vajalik happeline keskkond.

Tiitritav aine	Tiitriv aine	Keskkonna pH
$FeSO_4$	$K_2Cr_2O_7$	<7
$FeSO_4$	$KMnO_4$	<7
$FeSO_4$	$Ce(SO_4)_2$	<7 või 7
$FeSO_4$	$KBrO_3$	<7
KBr	$KMnO_4$	<7

Nii $FeSO_4$ tiitrimisel $K_2Cr_2O_7$ -lahusega kulgeb järgmine reaktsioon:



Joon. 17. Redokssüsteemi tiitrimise graafik.

Tiitrimisgraafik (joon.17) ei pruugi olla sümmeetriline kõver, nii nagu happe - aluse tiitrimisel, sest kuni stöhhiomeetriapunkti on antud näite korral elektroodi potentsiaal määratud:

$$E_1 = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Stõhhiomeetriapunkti alates vahetub redokssüsteem ja elektroodi potentsiaal on arvutatav:

$$E_2 = E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{RT}{3F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

Mida suurem on redokssüsteemide normaalpotentsiaalide erinevus, seda suurem on potentsiaali muutus stõhhiomeetriapunktis ja seda täpsemad on tiitrimise tulemused.

Toodud näites:

$$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

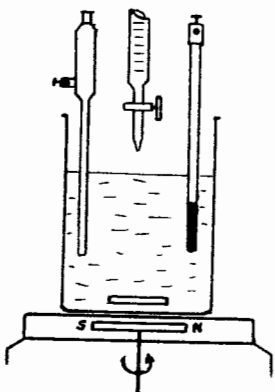
ja

$$E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V.}$$

Erinevus $E^0 = 0,56 \text{ V}$, mis on küllaldase täpsusega määratav.

3. Tõõ käik:

a) Hapete segu tiitrimine. Potentsiomeetriline tiitrimine erineb tavalisest tiitrimisest ainult stõhhiomeetriapunkti määramise viisilt. Potentsiomeetrilisel happe-aluse tiitrimisel määratakse stõhhiomeetriapunkt lahusesse sukeldatud H^+ -iooni suhtes põõrduva elektroodi potentsiaali muutusest. Segajaga varustatud tiitrimisnõusse mõõdetakse uuritav lahus ning sukeldatakse võrdlus- ja indikaatorelektroodid (joon. 18). Vajaduse korral lisatakse vett niipalju, et elektrodid oleksid lahusega kaetud. Moodustunud galvaanielemendi emj. mõõdetakse tiitrimise käigus igakordsel tiitrimislahuse lisamisel. Elektromotoorjõudu mõõdetakse kõrgoomilise elekt-



Joon. 18. Potentsiomeetrilise tiitrimise nõu.

lisamisel. Elektromotoorjõudu mõõdetakse kõrgoomilise elekt-

roonilise voltmeetriga või kompensatsioonimeetodil (vt. 1.4). Kompensatsioonimeetodil mõõtes, kui aku pinge on konstantne, võib arvestada, et elektroodi potentsiaal on võrdeline reohordi lugemi väärtusega ning neid andmeid võib otsest kasutada graafikute joonestamiseks.

Esimesel tiitrimisel tehakse kindlaks stõhhiomeetriapunktide ligikaudsed asukohad. Selleks lisatakse büretist tiitrimislahust 0,5 või 1,0 cm³ kaupa ja tehakse kindlaks potentsiaali muutuse suurimad väärtused. Järgmistel tiitrimistel lisatakse büretist niipalju tiitrimislahust, et esimese stõhhiomeetriapunktini jääks veel lisada umbes 0,5 cm³, ning edasi tiitritakse 0,05 või 0,1 cm³ kaupa. Peale stõhhiomeetriapunkti läbimist teostatakse veel 5 kuni 6 mõõtmist. Järgnevalt lisatakse tiitrimislahust peaaegu teise stõhhiomeetriapunktini ja toimitakse nii nagu esimesel juhul. Sel viisil saadakse graafiku stõhhiomeetriapunktide ümbruse täpseks joonestamiseks küllaldane arv punkte. Tiitrimist korratakse, kuni stõhhiomeetriapunktid ühtivad 0,1-cm³ täpsusega. Igakordsel tiitrimislahuse lisamisel tuleb oodata, kuni elektroodi potentsiaal stabiliseerub.

Tiitrimistulemuste tabeli põhjal joonestatakse graafikud:

- 1) E (või reohordi lugemi) sõltuvus lisatud tiitrimislahuse ruumalast V;
- 2) diferentsiaalne tiitrimiskõver: $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ sõltuvus ruumalast V.

Järgnevalt arvutatakse tiitritava lahuse kontsentratsioon ja lahustunud aine hulk.

b) Oksüdeerija või redutseerija kontsentratsiooni ja hulga määramine otsesel diferentsiaaltiitrimisel. Otsese diferentsiaaltiitrimise seadeldis on toodud joonisel 19. Lahusesse on sukeldatud kaks siledat plaatinaelektroodi. Üks elektrodidest asub vabalt lahuses, teine aga kitsa avaga klaastorus. Tiitrimise käigus ühe elektroodi juures asuva lahuse kontsentratsioon erineb juurdelisatava tiitrimislahuse ruumala (ΔV) poolest. Seega mõõdetav elektromotoorjõud