

Použitie grafitovej elektródy na indikáciu pri potenciometrických titráciách slabých zásad v prostredí bezvodej kyseliny octovej

J. BERČÍK, Z. HLADKÝ

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

O použití grafitovej elektródy na indikáciu pri neutralizačných potenciometrických titráciách vo vodnom prostredí referoval jeden z nás v práci [1]. V predloženej práci sa zapodievame použitím grafitovej elektródy v prostredí kyseliny octovej. Pri potenciometrických titráciách v prostredí bezvodej kyseliny octovej sa ako indikačné elektródy používajú vodíková [2], antimónová [3, 4], zlatá [5, 6], ortutno-acetátová [7], chloranilová [8] a najčastejšie sklenená [9—12]. Grafitová elektróda sa pri titráciách v nevodných prostrediach použila len v bimetalických systémoch [14, 15], prípadne ako elektróda porovnávacia v špeciálnej úprave podľa H. Zeidlera [13], ktorá zaručuje konštantnosť potenciálu v priebehu titrácie. Podrobnejšie skúmal grafit v bimetalickom systéme s Pt, W, Te, Sb, Ag a Au v bezvodej kyselíne octovej a v prostredí bezvodého metanolu V. Novák [14]. H. V. Malmstadt a D. A. Vassallo [15] vyskúšali grafit v bimetalických systémoch v prostredí acetónu. Vo všetkých prípadoch slúžila grafitová elektróda ako porovnávacia elektróda a jej potenciálové zmeny vzhľadom na nasýtenú kalomelovú elektródu sa uvádzajú ako veľmi malé. V uvedených prácach sa grafit používal bez akýchkoľvek úprav a titrovali sa také systémy, ktoré nemali vplyv na vlastnosti grafitu. V dôsledku toho vystupoval grafit viac-menej vo funkcii porovnávacej elektródy.

V tejto práci sa sledovala možnosť použitia grafitovej elektródy na indikáciu pri titráciách v prostredí bezvodej kyseliny octovej. Súčasne sa sledovalo chovanie elektródy aktivovanej v rozličných prostrediach. Ako aktivačné prostredie sa osvedčil okyslený vodný roztok manganistanu draselného, t. j. aktivácia mimo titrovaného roztoku. Okrem toho sa skúmali možnosti aktivácie priamo v titrovanom roztoku. Použitá elektróda sa obdobne ako pri titráciách vo vodnom prostredí [1] impregnovala cerezínom.

Experimentálna časť

Elektródy

Použitá grafitová elektróda bola zhotovená z elektrografitu EK 25 (Kablo, Topolčany) vo forme valčeka dlhého 150 mm o \varnothing 7 mm, na jednom konci opatreného mosadzným vývodom zaskrutkovaným do grafitu. Elektróda bola impregnovaná cerezínom spôsobom opísaným v práci [1], čím sa zabránilo nasiaknutiu elektródy titrovaným roztokom

a ľahko sa vytvorili podmienky pre obnovenie čistého povrchu. Pred použitím sa spodná plocha elektródy očistila pomocou jemného šmirglového papiera a grafit sa aktivoval vo vhodnom prostredí. Pri vlastných stanoveniach rozličných slabých báz sa ako aktivačné prostredie použil vodný roztok 1 N-KMnO₄ v 1 N-H₂SO₄. Do tohto roztoku sa očistená spodná plocha elektródy ponorila na 3 minúty. Po tejto dobe sa elektróda vybrala a roztok manganistanu na elektróde sa odstránil filtračným papierom. Takto aktivovanú elektródu bolo možné použiť pri titráciách. Pri vlastnej titrácii sa potenciál po ponorení elektródy do titrovaného roztoku nechal ustáľovať 3 minúty a po každom prídavku titračného činidla vždy 1 minútu.

Ako vzťažná elektróda sa používala elektróda Hg|(CH₃COO)₂Hg₂(s), CH₃COONa (sat), metanol, pripravená podľa K. Schwabeho [16]. Jej potenciál vzhľadom na nasýtenú kalomelovú elektródu bol pri 20 °C +180 mV. Počas jednoročného používania sa táto hodnota prakticky nemenila. Elektróda bola opatrená fritovým spojom G 5, ktorého póry boli zmenšené otavením povrchu plameňom. Frit sa prebrúsil korundovým práškom. V dôsledku vysokého odporu bol odvodný kábel s časťou elektródy tienený.

Pri použití bežných kalomelových elektród, prípadne iných elektród pre nevodné prostredia so solnými mostíkmi dochádzalo k vyteskaniu elektrolytu do titrovaného roztoku a tým k získaniu nepresných výsledkov. Pri štandardizácii skúmaných roztokov sa používala sklená vysokohodnotná elektróda LP, aktivovaná niekoľkokrátovým zmáčaním v bezvodnej kyseline octovej. Elektródu bolo treba pred titráciou opláchnuť čistou kyselinou octovou, aby sa odstránili vylúhované alkálie.

Roztoky a chemikálie

Používané roztoky sa väčšinou pripravovali z chemikálií čistoty p. a. Látky, ktoré sa mali titrovať, navažovali sa a rozpúšťali v bezvodnej kyseline octovej. V prípade sulfanilamidu sa roztok pri rozpúšťaní zahrieval. Použitý trietanolamín, dietylanilín a α -naftylamín mali čistotu technických produktov. Izonikotinylhydrazid (INH) a sulfanilamid mali čistotu farmaceutických preparátov.

Bezvodá kyselina octová

Pri jej príprave sa použila p. a. ľadová kyselina octová, ako aj čistá ľadová kyselina octová. V prípade kyseliny octovej čistoty p. a. sa obsah vody prekontroloval titráciou Fischerovým činidlom a podľa zistenej koncentrácie sa do nej pridalo vypočítané množstvo acetanhydridu (na 1 g vody 5,7 g acetanhydridu). Po 48 hodinách sa kyselina octová predestilovala pri 116—117 °C. Pri čistej kyseline octovej bolo treba kyselinu zbaviť všetkých redukujúcich látok, preto sme 96% ľadovú kyselinu octovú 10 hodín refluxovali s 2 % kyslíčnka chrómového. Podľa našich skúseností a v súhlase s [18], ak sa použije bezvodá kyselina octová, spotrebuje sa kyslíčnik chrómový i na jej oxydáciu. Po refluxovaní sme pridali acetanhydrid v malom nadbytku a nakoniec sme kyselinu octovú oddestilovali pri 116—117 °C a dočistili dvojnásobným vymrazením.

0,1 N kyselina chloristá

8,5 ml 70 % HClO₄ sa za chladenia ľadom opatrne rozpustilo v 300 ml prečistenej bezvodnej kyseliny octovej. Potom sa pridalo 25 ml acetanhydridu a roztok sa kyselinou octovou doplnil na jeden liter. Štandardizácia roztoku sa vykonala pri 20 °C na kyslý ftalan draselný p. a., vysušený pri 105 °C, s potenciometrickou indikáciou na sklenú

elektroódu, čo odporúčal W. Seaman [19]. Titráčný roztok sa prechovával v automatickej 25 ml byrete, chránenej pred vzdušnou vlhkosťou uzávermi s chloridom vápenatým. Na mazanie kohúta sa najlepšie osvedčil Ramseyov tuk. Silikónová vazelína sa neosvedčila. Pretože sa titrovalo prakticky vždy pri teplote 20 °C, nebolo potrebné robiť teplotné korekcie na objemovú rozťažnosť kyseliny octovej.

Aktivačné prostredie

Do 25 ml 1 N-KMnO₄ (0,2 M) sa za miešania pridalo 0,67 ml 96 % H₂SO₄ p. a. Tým vznikol roztok približne jednonormálneho manganistanu draselného v jednonormálnej kyseline sírovej. Roztok sa časom rozkladá, preto je potrebné vždy ho čerstvo pripraviť.

Aparatúra

Titrovalo sa v trojhrdlej zábrusovej nádobke s celkovým objemom približne 100 ml. Na stredný otvor (NZ 29/32) sa nasadil vývod z byrety, opatrený zábrusom a kohútom pre vyrovnávanie tlakov. Jeden bočný otvor (NZ 14/18) slúžil pre porovnávaciu elektroódu a druhý otvor (NZ 19/28) pre indikačnú elektroódu. Nádobka bola v spodnej časti zúžená tak, že minimálny titrovateľný objem bol 20—25 ml. Roztok sa miešal elektromagnetickou miešačkou. Na meranie napätia článku sa používal Multoscop III, V (Laboratorní potreby, n. p.) a potenciometer E 353 (Metrohm) s odčítacou presnosťou 1 mV.

Vyhodnotenie titračných kriviek

Malé povrchové napätie kyseliny octovej umožňuje pridávať titračné činidlo v 0,015 ml dieloch (1 kvapka). Hodnota bodu ekvivalencie sa preto určovala z maximálnej hodnoty

$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ ako aritmetický priemer z dvoch krajných hodnôt, pripadajúcich maximálnej

hodnote $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ na jednu kvapku titračného činidla. Pri titráciách s menšou potenciálovou

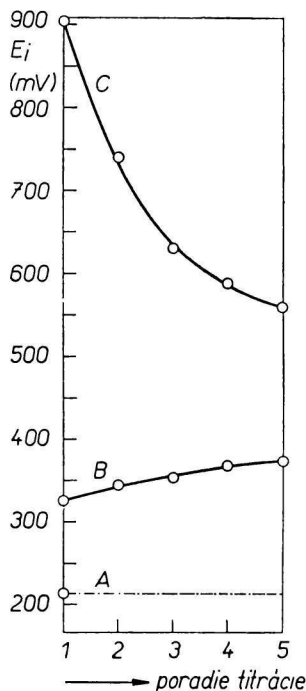
zmenou sa použili hodnoty zodpovedajúce väčším podielom titračného činidla, prípadne sa vyhodnotenie urobilo podľa [20, 21]. Ako celková zmena ΔE sa brala hodnota zodpovedajúca rozdielu hodnôt pre body, v ktorých vedené dotyčnice zvierali s osou poradnic uhol 45°. Napätie zodpovedajúce bodu inflexie sa určovalo grafickou metódou podľa

R. Kohna a V Zitku [20], ako aj z maximálnych hodnôt $\frac{\Delta E}{\Delta V}$.

Výsledky

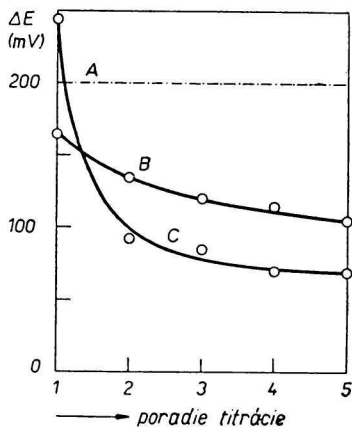
Podobne ako vo vodnom prostredí [1] potenciálová charakteristika grafitovej elektródy sa pri zmáčaní v prostredí kyseliny octovej mení. Aby sa zistil vplyv zmáčania, vykonalo sa niekoľko titrácií za sebou a získané krivky sa vyhodnotili čo do celkovej zmeny napätia, čo do zmeny napätia v ekvivalencii a čo do potenciálu inflexie. Závislosti získané pri titrácii 5 ml 0,1 N-CH₃COONa + 25 ml CH₃COOH s 0,1 N-HClO₄ sú znázornené na obr. 1 a 2. Krivky B sa vzťahujú na elektroódu neaktivovanú. Pre porovnanie sú súčasne uvedené hodnoty pre sklenú elektroódu (krivka A). Pred prvou titráciou sa elektroóda ošmirglovala, zatiaľ čo pri ďalších titráciách sa len opláchla čistou kyselinou octovou. Ustalo vanie potenciálu po ponorení elektródy do titrovaného roztoku trvalo 3 minúty,

pri odčítaní ďalších hodnôt 1 minútu. Vidieť, že zmáčaním sa charakter elektród mení a titračné krivky nie sú reprodukovateľné. Potenciál inflexie E_i sa pri zmáčaní posúva k vyšším hodnotám približne o +10 mV, zatiaľ čo celková zmena napätia ΔE klesá približne o -12 mV na jednu titráciu.



Obr. 1. Vplyv viacerých titrácií vykonaných za sebou na potenciál inflexie E_i pri titrácii 5 ml 0,1 N- CH_3COONa + 25 ml CH_3COOH s 0,1 N- HClO_4 .

Krivka A; pre sklenenú elektródu; krivka B: pre grafitovú elektródu neaktivovanú; krivka C: pre grafitovú elektródu aktivovanú pri prvej titrácii.

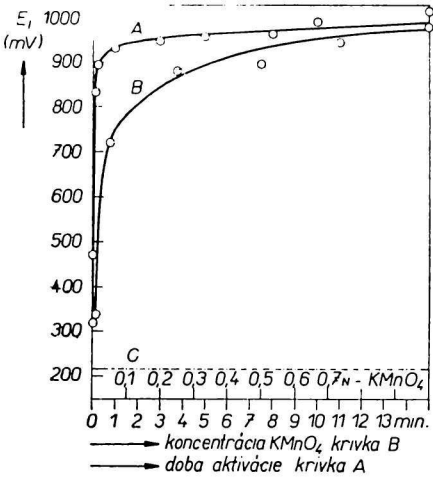


Obr. 2. Vplyv viacerých titrácií vykonaných za sebou na celkovú zmenu napätia (ΔE , 45 °C) pri titrácii 5 ml 0,1 N- CH_3COONa + 25 ml CH_3COOH s 0,1 N- HClO_4 .

Krivka A: pre sklenenú elektródu; krivka B: pre grafitovú elektródu neaktivovanú; krivka C: pre grafitovú elektródu aktivovanú pri prvej titrácii.

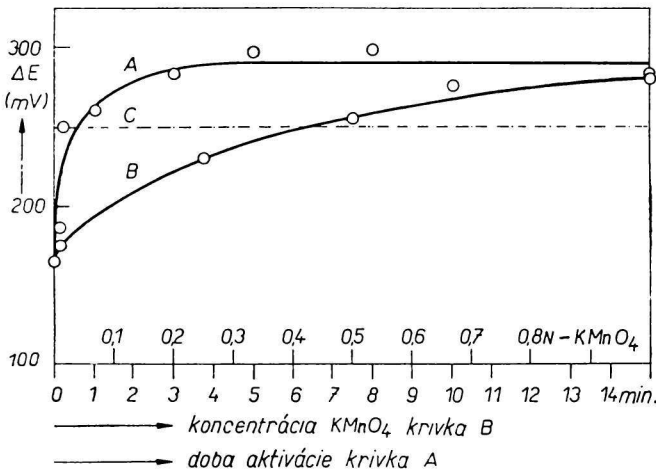
V ďalšom sa sledovala aktivácia elektródy v prostredí roztoku KMnO_4 . Okrem aktivácie mimo titračného prostredia sa vykonala aktivácia i priamo v titrovanom roztoku, t. j. manganistan draselný sa pridával ako vodný roztok alebo ako roztok v 90% kyseline octovej. Hoci takáto aktivácia je účinná, v ďalšom sme od tohto spôsobu upustili, keďže pridávaný KMnO_4 sa v uvedenom prostredí rozkladal a prítomný draslík sa titroval ako zásada, aj keď jeho koncentrácia bola veľmi malá. Okrem toho sa titrované látky môžu oxidovať.

Hlavná pozornosť sa venovala aktivácii elektródy mimo titrovaného roztoku. Ako aktivačné prostredie sa použil okyslený vodný roztok KMnO_4 . Aby sa zistili optimálne aktivačné podmienky, sledovala sa časová (krivka *A*), ako aj koncentračná (krivka *B*) závislosť aktivácie. Výsledky sú uvedené v grafoch na obr. 3 a 4, z ktorých vidieť, že



Obr. 3. Vplyv doby aktivácie a koncentrácie aktivačného roztoku na potenciál inflexie grafitovej elektródy pri titrácii 5 ml 0,1 N- CH_3COONa + 25 ml CH_3COOH s 0,1 N- HClO_4 .

Krivka *A*: časová závislosť aktivácie (aktivácia grafitovej elektródy v prostredí 1 N- KMnO_4 v 1 N- H_2SO_4 po dobu 0 ~ 15 minút); krivka *B*: koncentračná závislosť aktivácie (aktivácia grafitovej elektródy v prostredí 0 ~ N- KMnO_4 v 1 N- H_2SO_4 po dobu 3 minút); krivka *C*: potenciál inflexie pre sklenú elektródu.

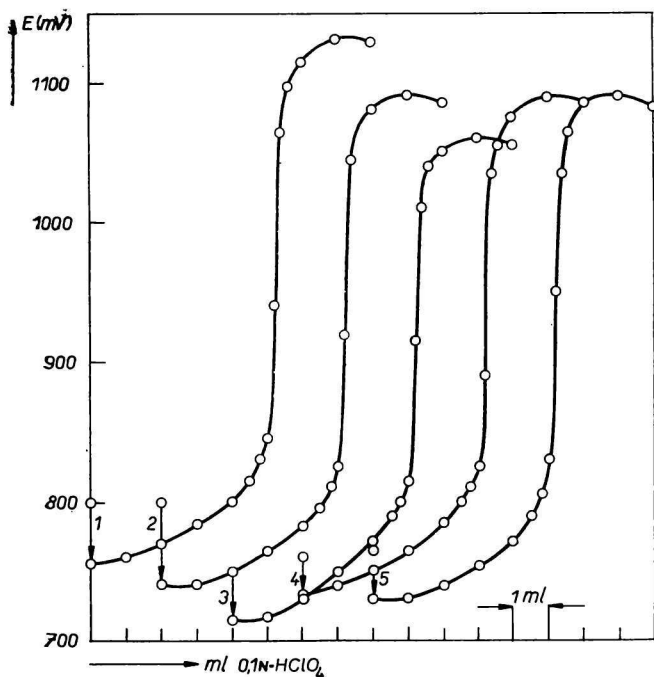


Obr. 4. Vplyv doby aktivácie a koncentrácie aktivačného roztoku na celkovú zmenu potenciálu grafitovej elektródy (ΔE , 45 °C) pri titrácii 5 ml 0,1 N- CH_3COONa + 25 ml CH_3COOH s 0,1 N- HClO_4 .

Krivka *A*: časová závislosť aktivácie (aktivácia grafitovej elektródy v prostredí 1 N- KMnO_4 v 1 N- H_2SO_4 po dobu 0 ~ 15 minút); krivka *B*: koncentračná závislosť aktivácie (aktivácia grafitovej elektródy v prostredí 0 ~ 1 N- KMnO_4 v 1 N- H_2SO_4 po dobu 3 minút); krivka *C*: celková zmena potenciálu pre sklenú elektródu.

s dobou aktivácie a so stúpajúcou koncentráciou KMnO_4 sa potenciál inflexie E_i , ako aj celková zmena napätia ΔE blížia k určitej limitnej hodnote. Pri časovej závislosti vidieť, že najväčšie zmeny nastávajú najmä v prvej minúte aktivácie a pri koncentračnej závislosti sa potenciálové hodnoty v roztokoch s koncentráciou nad $0,5 \text{ N-KMnO}_4$ menia pomerne málo. S ohľadom na tieto výsledky sa pri ďalších titráciách aktivovalo v prostredí 1 N-KMnO_4 v $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ po dobu 3 minút. Ošetrovanie elektródy pred aktiváciou a po aktivácii je opísané v experimentálnej časti pri elektródach.

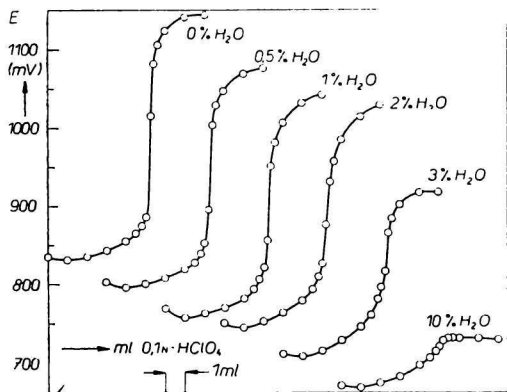
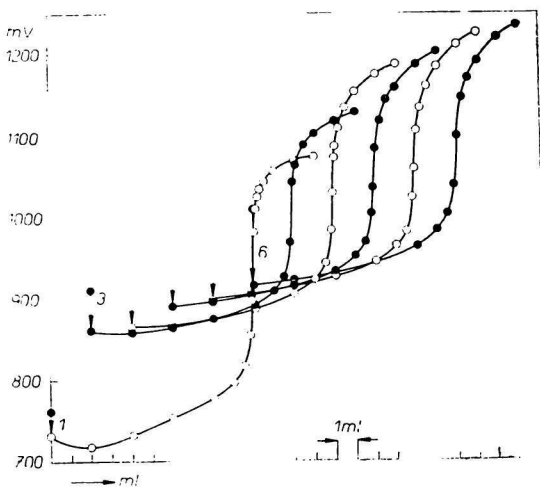
Pre porovnanie nameraných hodnôt sú uvedené hodnoty E_i a ΔE pre sklenú elektródu pri rovnakých titračných podmienkach (krivky C). Ako vidieť, namerané napätie vzhľadom na použitú porovnávaciu elektródu je oveľa vyššie, čo je typické pre redoxné systémy. Potenciálové zmeny sú niečo väčšie než pri sklenej elektróde. Ak sa s raz aktivovanou elektródou urobia ďalšie titrácie bez toho, že by sa elektróda ošmirglovala a aktivovala, nastáva značný pokles uvedených hodnôt. Zmeny pre E_i sú znázornené na obr. 1 (krivka C) a pre ΔE na obr. 2 (krivka C). Vidieť teda, že kým titračná krivka ostáva posunutá k vyšším napätiam, celková zmena ΔE už pri druhej titrácii je menšia než v prípade neaktivovanej elektródy. Preto treba elektródu aktivovať pred každou titráciou. Reprodukovanosť titračných kriviek je znázornená na obr. 5 a 6. Pri titráciách uvedených na obr. 5 sa aktívny povrch grafitovej elektródy pred každou titráciou ošmirgloval a aktivoval, zatiaľ čo v prípade kriviek uvedených na obr. 6 sa aktívny povrch ošmirgloval len pred prvou titráciou a pri ostatných titráciách sa elektróda iba aktivovala. Vidieť, že medzi prvou titračnou krivkou a ďalšími krivkami je v tomto prípade dosť veľký rozdiel. Vplyv obsahu vody v titračnom prostredí znázorňuje obr. 7. Výsledky sú zhodné s prácami iných autorov [12, 17]. Praktické použitie grafitovej elektródy sa sledovalo



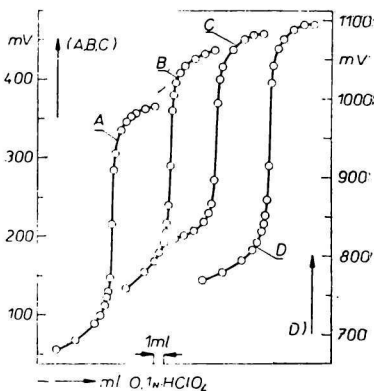
Obr. 5. Reprodukovanosť titračných kriviek pri titrácii 5 ml $0,1 \text{ N-CH}_3\text{COONa} + 25 \text{ ml CH}_3\text{COOH}$ s $0,1 \text{ N-HClO}_4$ za použitia indikačnej grafitovej elektródy, ktorej aktívny povrch sa pred každou titráciou ošmirgloval a aktivoval v prostredí 1 N-KMnO_4 v $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$.

Na krivkách 1—5 priebeh jednotlivých titrácií.

Obr. 6. Reprodukovateľnosť titračných kriviek pri titracii 10 ml 0,1 N-CH₃COONa + 20 ml CH₃COOH s 0,1 N-HClO₄ za použitia indikačnej grafitovej elektródy, ktorej aktívny povrch sa ošmirgloval len pred prvou titráciou. Aktivácia v prostredí 1 N-KMnO₄ v 1 N-H₂SO₄ sa vykonala pred každou titráciou. Krivky 1—6 označujú poradie titrácií.



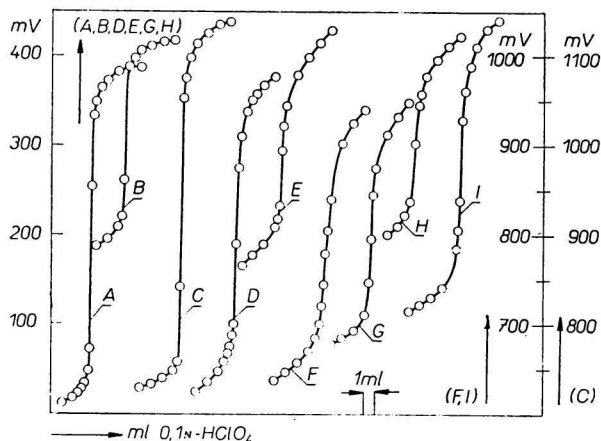
Obr. 7. Vplyv obsahu vody v kyseline octovej pri titracii 5 ml 0,1 N-CH₃COONa + 25 ml CH₃COOH s 0,1 N-HClO₄ za použitia indikačnej grafitovej elektródy aktivovanej pred každou titráciou.



Obr. 8. Potenciometrické titračné krivky 164,46 mg octaanu sodného v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej s 0,09712 N-HClO₄ s rozličnými indikačnými elektródami.

Krivka A: sklená elektróda; krivka B: zlatá elektróda; krivka C: grafitová elektróda neaktivovaná; krivka D: grafitová aktivovaná elektróda.

pri titracii rozličných bázičkových látok, ktorých prehľad i so získanými výsledkami je v tab. 1. Jednotlivé titračné krivky týchto látok sú znázornené na obr. 8 až 11.



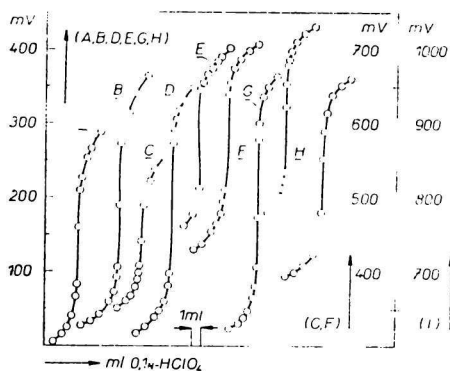
Obr. 9. Potenciometrické titrační křivky.

408,46 mg kyselého ftalanu draselného v 30 ml bezvodé kyseliny octové titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikační elektrody: A — sklená elektroda, B — neaktivovaná grafitová elektroda, C — aktivovaná grafitová elektroda. 311,60 mg trietanolaminu v 30 ml bezvodé kyseliny octové titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikační elektrody: D — sklená elektroda; E — neaktivovaná grafitová elektroda, F — aktivovaná grafitová elektroda.

120,92 mg kyseliny aminoocetové v 30 ml bezvodé kyseliny octové titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikační elektrody: G — sklená elektroda, H — neaktivovaná grafitová elektroda, I — aktivovaná grafitová elektroda.

Tabuľka 1

Látka	Pridané	Zistené mg	Chyba v %	Obr., křivka	Literatúra
kyselý ftalan draselný	408,46	409,07	+0,15	9/C	[19]
octan sodný	164,46	164,69	+0,20	8/D	[22, 23, 25]
trietanolamín	311,60	311,02	-0,19	9/F	[24, 19]
kyselina aminoocetová	120,92	121,00	+0,07	9/I	[26]
dietylanilín	212,03	213,05	+0,48	10/C	[12, 27]
8-hydroxychinolín	292,35	292,60	+0,09	10/F	[28]
pyridín	225,98	226,05	+0,03	10/I	[12]
sulfanilamid	168,34	168,00	-0,21	11/C	[29]
α -naftylamín	140,80	140,10	-0,50	11/F	[19]
izonikotinylhydrazid	129,69	129,16	-0,41	11/I	[30]



Obr. 10. Potenciometrické titračné krivky. 212,03 mg dietylanilínu v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikačné elektródy: A — sklenená elektróda; B — neaktivovaná grafitová elektróda, C — aktivovaná grafitová elektróda.

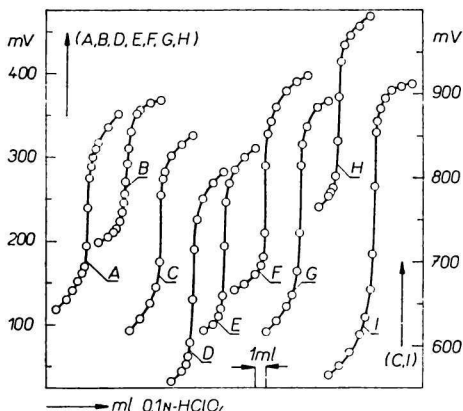
292,35 mg 8-hydroxychinolínu v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikačné elektródy: D — sklenená elektróda, E — neaktivovaná grafitová elektróda, F — aktivovaná grafitová elektróda.

225,98 mg pyridínu v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikačné elektródy: G — sklenená elektróda, H — neaktivovaná grafitová elektróda, I — aktivovaná grafitová elektróda.

Pre porovnanie sú uvedené krivky, získané pri použití sklenej elektródy, grafitovej EK 25 neaktivovanej a grafitovej EK 25 aktivovanej elektródy. Na obr. 8 sú znázornené krivky pre octan sodný, kde okrem spomenutých elektród bola vyskúšaná i zlatá elektróda. Vyhodnotenie potenciálov inflexie E_i celkovej zmeny ΔE a maximálnej hodnoty smernice $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ pre jednotlivé elektródy pri uvedených titráciách je v tab. 2.

Diskusia

Získané výsledky ukazujú, že grafitovú elektródu možno použiť ako indikačnú elektródu pre titrácie v bezvodnej kyseline octovej. Z grafov B na obr. 1 a 2 vidieť, že podobne ako vo vodnom prostredí [1] potenciálová charakteristika elektródy sa pri zmáčaní v kyseline octovej mení. Závislosť potenciálu neaktivovanej elektródy od pH v nevodnom prostredí možno vysvetliť podobne ako vo vodnom prostredí prítomnosťou chemisorbovaného kyslíka na okrajových vrstvách grafitu. V prostredí kyseliny octovej sa vlastnosti tejto



Obr. 11. Potenciometrické titračné krivky. 168,34 mg sulfanilamidu v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikačné elektródy: A — sklenená elektróda, B — neaktivovaná grafitová elektróda, C — aktivovaná grafitová elektróda.

140,80 mg α -naftylamínu v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikačné elektródy: D — sklenená elektróda, E — neaktivovaná grafitová elektróda, F — aktivovaná grafitová elektróda.

129,69 mg INH v 30 ml bezvodnej kyseliny octovej obsahujúcej 8 % acetanhydridu titrované s 0,09712 N-HClO₄. Indikačné elektródy: G — sklenená elektróda, H — neaktivovaná grafitová elektróda, I — aktivovaná grafitová elektróda.

vrstvy menia a závislosť potenciálu elektródy od pH sa znižuje. Pri aktivácii grafitovej elektródy vo vodnom prostredí 1 N-KMnO₄ v 1 N-H₂SO₄ dochádza na povrchu grafitu k tvorbe redoxného chinoidného systému, ktorý vykazuje závislosť redoxného potenciálu od aktivity solvatovaných protónov. Tvorba chinoidného systému, prípadne zmena pomeru oxydovanej a redukovanej zložky závisí od koncentrácie aktivačného roztoku, ako aj od doby aktivácie (obr. 3, 4; krivka *A* a *B*). Vplyv viacerých titrácií na elektródu aktivovanú len pri prvej titrácii (obr. 1, 2; krivka *C*) je oveľa väčší než pri titráciách vo vodnom prostredí. Túto skutočnosť možno vysvetliť zvýšenou rozpustnosťou vzniknutého redoxného systému v nevodnom prostredí. Odchýlky titračných kriviek pri skúšaní reprodukovateľnosti možno vysvetliť čiastočne nerovnomernosťou vneseného množstva KMnO₄ (obr. 5, 6), ktorý sa vždy vnesie

Tabuľka 2

Vyhodnotenie potenciálu inflexie, zmeny napätia ΔE a maximálnych hodnôt $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ pri titrácii stanovovaných látok na indikačné elektródy: sklená, neaktivovaná grafitová, aktivovaná grafitová

Látka	Potenciál inflexie E_i v mV*			Zmena napätia ΔE (45°) [mV]			Maximálne hodnoty $\Delta E/\Delta V$ v oblasti bodu ekvivalencie**		
	sklo	neakt. grafit	akt. grafit	sklo	neakt. grafit	akt. grafit	sklo	neakt. grafit	akt. grafit
kyslý ftalan draselný	187	300	913	300	190	320	4740	2600	2530
octan sodný	214	325	943	200	165	220	1133	1100	1068
trietanolamín	185	280	770	295	135	195	935	567	500
kyselina aminooctová	196	300	870	165	115	230	533	333	600
dietylanilín	145	335	450	195	225	110	868	666	466
8-hydroxychinolín	185	270	620	235	160	175	2100	867	666
pyridín	200	305	840	270	180	185	4900	1200	1100
sulfanilamid	250	275	770	125	115	195	366	120	600
α -naftylamín	155	200	280	180	145	160	450	466	500
izonikotinylhydrazid	255	340	790	185	170	240	566	300	560

* Hodnoty namerané vzhľadom na ortutno-acetátovú elektródu.

** Hodnoty vztiahnuté na jednu kvapku, t. j. 0,015 ml.

v malom množstve do titračného prostredia, keďže elektróda sa neoplachuje, ale len osušuje. Aktívny povrch grafitu nie je reprodukovateľný pravdepodobne v dôsledku nehomogenity grafitu, ako aj spôsobu očistenia. Ak sa povrch grafitu neobnovuje, vzniká veľký rozdiel medzi prvou a druhou titračnou krivkou (obr. 6), čo možno vysvetliť zmenou redoxného systému v prítomnosti kyseliny chloristej. Pri ďalších titráciách sa krivky už len málo posúvajú k vyšším hodnotám, avšak celkové potenciálové zmeny sú menšie. Výsledky získané pri titrácii rozličných látok (tab. 1) ukazujú, že titrácie s grafitovou indikačnou elektródou možno urobiť s rovnakou presnosťou ako na sklenú elektródu [12, 19, 22—30]. Z porovnania titračných kriviek pre sklenú grafitovú neaktivovanú a grafitovú aktivovanú elektródu, ako aj z tab. 2 vidíme, že celkové potenciálové zmeny sú síce v niektorých prípadoch väčšie než pre sklenú elektródu, avšak hodnoty $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ sú v niektorých prípadoch menšie, čo je pravdepodobne spôsobené charakterom chinoidného systému. Zmena potenciálu je pozvoľnejšia než pre sklenú elektródu.

V niektorých prípadoch (dietylanilín, pyridín, α -naftylamín) sú potenciálové zmeny ΔE pri elektróde neaktivovanej rovnaké, prípadne i väčšie než pri elektróde aktivovanej. Túto skutočnosť možno vysvetliť prítomnosťou nečistôt v samotných titrovaných látkach, ktoré už svojou povahou pôsobia na grafitovú elektródu ako redoxný systém, ktorého redoxný potenciál je funkciou pH. V týchto prípadoch možno vykonať titráciu i bez aktivácie elektródy.

Záver

Dosiahnuté výsledky ukazujú, že grafitovú elektródu možno použiť ako indikačnú elektródu pre acidobázické titrácie v prostredí bezvodej kyseliny octovej. Výhodou elektródy okrem malého vnútorného odporu je mechanická odolnosť, trvanlivosť, jednoduchosť a nízka cena.

Dakujeme inž. G. Štrbavému z Výskumného ústavu Kablo, Topoľčany za poskytnutie vzoriek grafitu.

Súhrn

Sledovala sa možnosť použitia grafitovej elektródy na indikáciu pri potenciomrických titráciách v prostredí bezvodej kyseliny octovej. Na rozdiel od starších prác, v ktorých sa použitie grafitovej elektródy pri acidobázických titráciách obmedzovalo hlavne na bimetalické systémy, kde grafit bol elektródou porovnávacou, vystupuje grafitová elektróda v spojení s elektródou $\text{Hg}|\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (s), CH_3COONa (sat), CH_3OH ako výlučne indikačná elek-

tróda. Elektróda sa zhotovila z elektrografitu EK 25 (Kablo, Topoľčany) a impregnovala sa cerezínom. Pred každou titráciou sa 3 minúty aktivovala ponorením do vodného roztoku 1 N-KMnO₄ v 1 N-H₂SO₄. Takouto úpravou vytvára sa pravdepodobne na povrehu grafitu redoxný chinoidný systém, ktorý vykazuje závislosť redoxného potenciálu od aktivity solvatovaných protónov.

Použitie elektródy sa vyskúšalo na titráciách kyslého ftalanu draselného, octanu sodného, trietanolamínu, kyseliny aminooctovej, dietylanilínu, 8-hydroxychinolínu, pyridínu, sulfanilamidu, α -naftylamínu a izonikotinylnhydrazidu. Získané výsledky ukázali, že s grafitovou indikačnou elektródou možno urobiť titrácie bázičných látok v prostredí bezvodej kyseliny octovej s rovnakou presnosťou ako na sklenú elektródu. Výhodou elektródy je malý vnútorný odpor, mechanická odolnosť, jednoduchosť, trvanlivosť a nízka cena.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ В СРЕДЕ БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Ю. Берчик, З. Гладкий

Кафедра аналитической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Изучалась возможность применить графитовый электрод в качестве индикатора при потенциометрическом титровании в среде безводной уксусной кислоты. В отличие от предыдущих работ, в которых применение графитового электрода при кислотно-основном титровании ограничивалось главным образом биметаллическими системами, где графит был сравнительным электродом, здесь графитовый электрод применяется в сочетании с электродом Hg|Hg₂(CH₃COO)₂ (s), CH₃COONa (sat), CH₃OH исключительно в качестве индикаторного электрода. Электрод был приготовлен из электрографита ЭК-25 (Кабло, Топольчаны) и был импрегнирован церезином. Перед каждым титрованием электрод активировался погружением на три минуты в водный раствор 1 N-KMnO₄ в 1 N-H₂SO₄. При такой обработке образуется, вероятно, на поверхности графита восстановительная хиноидная система, у которой восстановительный потенциал зависит от активности сольватированных протонов.

Применимость электрода была испытана при титрованиях кислого фталата калия, уксуснокислого натрия, триэтанолamina, аминooksусной кислоты, диэтиланилина, 8-гидроксихинолина, пиридина, сульфаниламида, α -нафтиламина и izonикотинилгидразида. Полученные результаты показали, что с помощью графитового индикаторного электрода можно титровать вещества основного характера в среде безводной уксусной кислоты с той же точностью, что и при стеклянном электроде. Преимуществом электрода является малое внутреннее сопротивление, механическая прочность, простота, неизнашиваемость и малая стоимость.

ANWENDUNG EINER GRAPHITELEKTRODE FÜR DIE INDIKATION VON POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONEN VON SCHWACHEN BASEN IM MEDIUM WASSERFREIER ESSIGSÄURE

J. Berčík, Z. Hladký

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der Anwendung einer Graphitelektrode für die Indikation bei potentiometrischen Titrationen im Medium wasserfreier Essigsäure untersucht. Zum Unterschied von älteren Arbeiten, in denen sich die Benutzung der Graphitelektrode bei acido-basischen Titrationen hauptsächlich auf bimetallische Systeme beschränkte, wo Graphit die Vergleichselektrode darstellte, tritt die Graphitelektrode in Verbindung mit der Elektrode $\text{Hg}|\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (s), CH_3COONa (sat), CH_3OH ausschliesslich als Indikationselektrode auf. Die Elektrode wurde aus Elektrographit EK-25 (Kablo, Topoľčany) angefertigt und mit Ceresin imprägniert. Vor jeder Titration wurde sie für die Dauer von 3 Min. durch Eintauchen in eine wässrige Lösung von 1 N-KMnO₄ in 1 N-H₂SO₄ aktiviert. Durch eine solche Behandlung bildet sich auf der Graphitoberfläche wahrscheinlich ein chinoides Redoxsystem aus, das eine Abhängigkeit des Redoxpotentials von der Aktivität der solvatierten Protonen aufweist.

Die Benutzung dieser Elektrode wurde bei Titrationen folgender Stoffe erprobt: Kaliumhydrogenphthalat, Natriumacetat, Triäthanolamin, Aminoessigsäure, Diäthylanilin, 8-Hydroxychinolin, Pyridin, Sulfanilamid, α -Naphthylamin, und Isonikotinyldiazid. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass mit der Graphitindikationselektrode Titrationen basischer Stoffe im Medium wasserfreier Essigsäure mit der gleichen Genauigkeit vorgenommen werden können wie mit einer Glaselektrode. Der Vorteil der Graphitelektrode ist ihr geringer innerer Widerstand, ihre mechanische Widerstandsfähigkeit, Einfachheit und Dauerhaftigkeit, und schliesslich ihr niedriger Preis.

LITERATÚRA

1. Berčík J., *Chem. zvesti* **14**, 372 (1960).
2. Tomiček O., Heyrovský A., *Chem. listy* **44**, 245 (1950).
3. Warner B. R., Hashell W. W., *Anal. Chem.* **26**, 770 (1954).
4. Škodín A. M., Karkuzaki L. I., *Z. anal. Chem.* **15**, 676 (1960).
5. Jander G., Klaus H., *Zur Chemie in wasserfreier Essigsäure*. Dissert. T. U., Berlin 1954.
6. Jander G., Klaus H., *Z. Elektrochem.* **58**, 237 (1954).
7. Scarano E., Ceglie A., *Anal. Chim. Acta* **12**, 292 (1955).
8. Conant J. B., Hall N. F., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3047, 3062 (1927).
9. Blumrich K., Bandel G., *Z. angew. Chem.* **54**, 374 (1941).
10. Wittmann G., *Z. angew. Chem.* **60**, 330 (1948).
11. Frind H., *Chem. Ztg* **84**, 568 (1960).
12. Fritz J. S., *Anal. Chem.* **22**, 1028 (1950); **25**, 407 (1953).
13. Zeidler H., *Z. anal. Chem.* **146**, 251 (1955).
14. Novák V., *Chem. listy* **49**, 848 (1955).
15. Malmstadt H. V., Vassallo D. A., *Anal. Chem.* **31**, 862 (1959).
16. Schwabe K., *Chem.-Ing.-Tech.* **31**, 109 (1959).
17. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

18. Eichelberger W. C., La Mer V. K., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3633 (1933).
19. Seaman W., Allen E., *Anal. Chem.* **23**, 592 (1951).
20. Kohn R., Zitko V., *Chem. zvesti* **12**, 291 (1958).
21. Hahn F. L., *Z. anal. Chem.* **163**, 169 (1958).
22. Marcunas P. C., Riddick J. A., *Anal. Chem.* **23**, 337 (1951).
23. Casey A. T., Starke K., *Anal. Chem.* **31**, 1060 (1959).
24. Critchfield F. E., Johnson J. B., *Anal. Chem.* **29**, 1174 (1957).
25. Pifer Ch. W., Wollish E. G., *Anal. Chem.* **24**, 519 (1952).
26. Nadeau G. F., Branchen L. E., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1363 (1935); **69**, 2609 (1947).
27. Klaus H., *Die Titration schwacher Basen in Eisessiglösung*, zo zbierky Jander G., *Neuere massanalytischen Methoden*. F. Enke Verlag, Stuttgart 1956.
28. Wittmann G., *Z. angew. Chem.* **60**, 330 (1948).
29. Tomíček O., *Collection* **13**, 116 (1948).
30. Kühni E., Jacob M., Grossglauser H., *Pharm. Acta Helv.* **29**, 233 (1954).

Do redakcie došlo 6. 4. 1962

Adresa autorov:

Inž. JuraJ Berčík, inž. Zdeněk Hladký, Katedra analytickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.