

Použitie uhlíkových indikačných elektród pri neutralizačných potenciometrických titráciách (I) Grafitová elektróda v zmesnom prostredí etylénglykolu a acetónu

J. BERČÍK, M. ČAKRT

*Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Sledovala sa možnosť použitia aktivovanej impregnovanej grafitovej elektródy pri potenciometrických titráciách v prostredí etylénglykolu a acetónu (2 : 1).

Výsledky získané pri titracii kyselín odmerným roztokom 2-propanolátu sodného v 2-propanole sú rovnako presné ako pri použití sklenej elektródy.

Grafitová elektróda sa osvedčila ako indikačná elektróda pri potenciometrických neutralizačných titráciách vo vodnom prostredí [1]. Pyrolytický grafit použili na neutralizačné titrácie vo vodnom prostredí F. J. Miller [2] a P. F. Thomason [3].

V nevodnom prostredí kyseliny octovej použili impregnovanú grafitovú elektródu J. Berčík a Z. Hladký [4].

V tejto práci sa študovala možnosť použitia impregnovanej grafitovej elektródy na indikáciu neutralizačných titrácií v amfiprotnom zmesnom prostredí etylénglykolu a acetónu 2 : 1. Diferencujúce zmesné rozpúšťadlo etylénglykol a acetón použili M. N. Das a D. Mukherjee [5] na analýzu binárnych zmesí silných anorganických a sulfónových kyselín. Pri potenciometrickej indikácii používali sklenú a kalomelovú elektródu. Vysokofrekvenčnú titráciu kyselín v tomto prostredí opísali V. A. Zarinskij a I. A. Gurjev [6].

Experimentálna časť

Elektródy

Indikačnou elektródou bol valček z elektrografitu EK 25 (Elektrokarbon, Topolčany) o dĺžke 150 mm a priemere 6 mm, ktorý mal na jednom konci zaskrutkovaný mosadzný vývod. Elektróda bola vo vákuu impregnovaná cerezínom (Lachema, n. p., Brno), ktorým boli pokryté aj jej steny. Pracovná spodná plocha elektródy sa obnovovala čistením pomocou jemného šmirglového papiera (C 400). Elektróda sa aktivovala v čerstvo pripravenom roztoku 1 N-KMnO₄ v 1 N-H₂SO₄ ponorením očistenej elektródy na päť minút. Potom sa elektróda opláchla destilovanou vodou a jemne sa osušila filtračným papierom.

^a Ako referentná elektróda sa použila vodná nasýtená kalomelová elektróda s elektrolytickým mostíkom (nasýtený roztok LiCl v zmesi etylénglykolu a acetónu). Elektróda aj mostík boli opatrené fritovým spojom G 5.

^b Indikácia konečného bodu pri všetkých titráciách sa súčasne kontrolovala pomocou vysokoohmovej sklenej elektródy (LP), máčanej niekoľko dní v titračnom médiu s obsahom 10 % vody.

Aparatúra

Titrovalo sa v štvorhrdlovej zábrusovej nádobke celkového objemu približne 100 ml. Do stredného otvoru NZ 29/32 sa nasadil vývod byrety, prívod a odvod dusíka. Dva bočné otvory NZ 14/18 slúžili pre grafitovú a referentnú elektródu a tretí bočný otvor NZ 19/26 pre sklenú elektródu. Minimálny titrovateľný objem bol okolo 20 ml. Roztok sa miešal elektricmagnetickou miešačkou (LP). Na meranie elektromotorického napätia sa používal Multiscop V (LP) a Precision pH-Meter OP-205 (Metrimpex, Budapest).

Aby sa zabránilo rušivému vplyvu CO_2 , titrácie sa robili po prebublani v atmosfére dusíka čisteného vedením cez jednu premývačku s 20 % NaOH, jednu s granulovaným NaOH a premývačku s titračným médiom. Mikrobyreta s titračným činidlom mala takisto uzáver s granulovaným NaOH na zachytávanie CO_2 .

Roztoky a chemikálie

Acetón (p. a., Lachema) sa čistil postupom podľa E. A. Wernera [7]. Sušil sa bezvodým CaSO_4 . Obsah vody sa bližšie neurčoval, pretože malé množstvo vody v tomto prostredí nielenže neruší stanovenie, ale aj zabráňuje reakcii silných kyselín s rozpúšťadlom a je na prospech správnosti titrácie [8].

Etylén glykol (p. a., Reanal) sa 4 hodiny refluxoval s 2 % tuhého NaOH. Po predestilovaní sa sušil molekulovým sitom typu Nalsit 4 A. Obsah vody kontrolovaný K. Fischerovými roztokom nepresahoval 0,02 % váh.

2-Propanol (p. a., Lachema) sa čistil pretrepávaním s tuhým NaOH. Po predestilovaní sa dosušil molekulovým sitom Nalsit 4 A a destiloval sa v kolóne.

Ostatné chemikálie boli čistoty p. a. a čisté (Spolana).

Pri titracii sa používali vždy čerstvo pripravené roztoky titrovaných látok.

Ako titračný roztok slúžil 0,153 N 2-propanolát sodný v 2-propanole, pripravený rozpustením kovového sodíka v alkohole vopred zbavenom CO_2 zavádzaním čistého dusíka a štandardizovaný titráciou kyseliny benzoovej za rovnakých podmienok ako pri ostatných titráciách.

Výsledky a diskusia

Všetky výsledky titrácií s grafitovou indikačnou elektródou sa porovnávali s výsledkami titrácie na sklenú indikačnú elektródu. Aby sa v najväčšej miere eliminovali chyby v odmeriavaní roztokov (rozdielna viskozita, objemová rozťažnosť), odčítal sa v priebehu každej titrácie súčasne údaj indikačného systému sklená a referentná elektróda a systému grafitová a referentná elektróda.

Titračné krivky opakovaných titrácií pri indikácii sklenou elektródou sú prakticky totožné. Krivky získané pomocou neaktivovanej grafitovej elektródy, ktorá po očistení sa iba päť minút máčala v titrovanom roztoku, majú veľmi málo reprodukovateľnú veľkosť zmeny napätia ΔE v bode ekvivalencie a hodnotu potenciálu inflexie E_i . Napríklad v sérii piatich stanovení 29,31 mg kyseliny benzoovej sa ΔE zmenilo v rozsahu 30–130 mV a E_i od 15 do 45 mV. Napriek tomu zhoda výsledkov titrácií indikovaných sklenou a neaktivovanou grafitovou elektródou bola veľmi dobrá (tab. 1). Veľkosť potenciálovej zmeny na titračných krivkách bola podstatne lepšie reprodukovateľná. Napríklad v sérii piatich stanovení 29,31 mg kyseliny benzoovej sa ΔE menilo v rozsahu 280–300 mV.

Priebeh potenciometrických titračných kriviek niektorých stanovovaných kyselín

Tabuľka 1

Vyhodnotenie titrácií na grafitovú a sklenú elektródu v zmesnom prostredí etylénglykolu a acetónu (2 : 1)

Látka	Pri- dané [mg]*	Zistené [mg]		Potenciál inflexie E_i [mV]**			Zmena napätia ΔE (45°) [mV]		
		grafit ne- aktiv.	grafit aktiv.	sklo	grafit ne- aktiv.	grafit aktiv.	sklo	grafit ne- aktiv.	grafit aktiv.
kyselina octová	16,12	16,12	16,12	—105	—45	205	180	120	390
kyselina monochlóroctová	27,92	28,06	28,06	— 55	285	350	230	240	390
kyselina fenyloctová	52,28	52,48	52,28	— 95	125	170	155	200	305
kyselina trichlóroctová	56,24	56,48	56,48	45	255	490	420	270	600
kyselina benzoová	58,43	58,25	58,62	—110	25	185	190	80	290
kyselina o-chlórbenzoová	51,33	50,86	51,58	— 75	170	210	240	320	380
kyselina 3,5-dinitro- benzoová	67,77	67,77	68,09	— 45	200	370	300	315	430
kyselina soľná	6,02	6,02	6,02	60	80	635	515	260	625
kyselina octová***	21,98	—	21,71	— 90	—	160	110	—	210
kyselina trichlóroctová***	68,46	—	69,68	170	—	515	120	—	210
kyselina chloristá	27,40	—	27,40	60	—	510	555	—	775
kyselina dusičná	31,66	—	31,66	50	—	450	525	—	770
kyselina mravčia	19,33	—	19,63	—110	—	250	230	—	325
kyselina šťavelová	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I. stupeň	—	—	—	120	—	500	100	—	170
II. stupeň	18,90	—	19,10	—135	—	160	240	—	360

* Výsledky súčasnej indikácie sklenou elektródou.

** Výsledky vzťahnuté na vodnú nasýtenú kalomelovú elektródu so soľným mostíkom nasýteným LiCl v titračnom médiu.

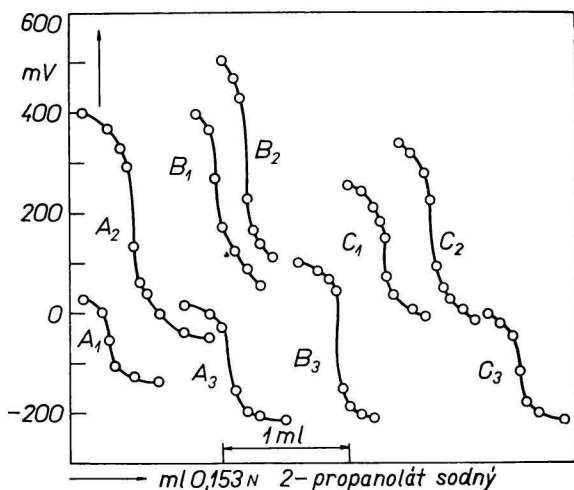
*** Výsledky v zmesi kyseliny octovej s kyselinou trichlóroctovou.

Obr. 1. Potenciometrické titračné krivky.

A. kyselina octová; B. kyselina monochlóroctová; C. kyselina fenyloctová.

Index 1. neaktivovaná grafitová elektróda; 2. aktivovaná grafitová elektróda; 3. sklená elektróda.

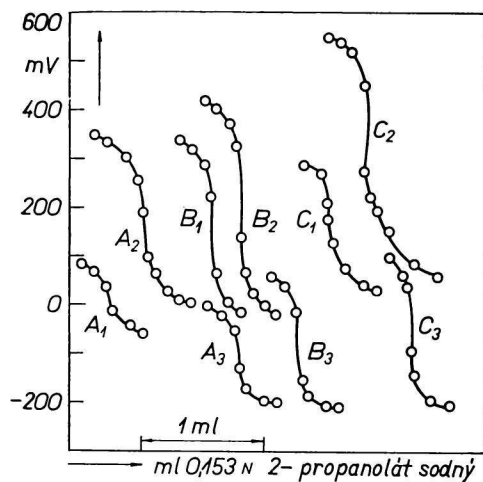
Objem titrovaného roztoku 25 ml.



je uvedený na obr. 1–3. Každéj látke prislúcha trojica kriviek; prvá zodpovedá titrácii s neaktivovanou, druhá titrácii s aktivovanou grafitovou elektródou a tretia titrácii na sklenú elektródu.

Vo všetkých prípadoch je veľkosť napätovej zmeny najväčšia pri použití aktivovanej grafitovej elektródy. Krivky sú však menej symetrické ako v prípade sklenej elektródy; v oblasti pridávania nadbytočného množstva alkalického titračného činidla má krivka väčší polomer zakrivenia a aj ustáľovanie meraných hodnôt je v tejto oblasti pomalšie. Tento jav môže byť v súvisi s existenciou povrchovej vrstvičky chinoidného charakteru, vytvorenej aktiváciou na povrchu elektródy [1, 4, 9].

V tab. 1 sa uvádzajú typické výsledky titrácií niekoľkých kyselín a modelovej zmesi kyseliny octovej a kyseliny trichlóroctovej. Titrácia kyseliny šľaveľovej prebieha v dvoch stupňoch. Rozdiely medzi hodnotami indikovanými sklenou a grafitovou elektródou sú v rozsahu presnosti určenia spotreby titračného činidla grafickými metódami. Všetky údaje na obr. 1–3 a v tab. 1, zodpovedajúce titráciám



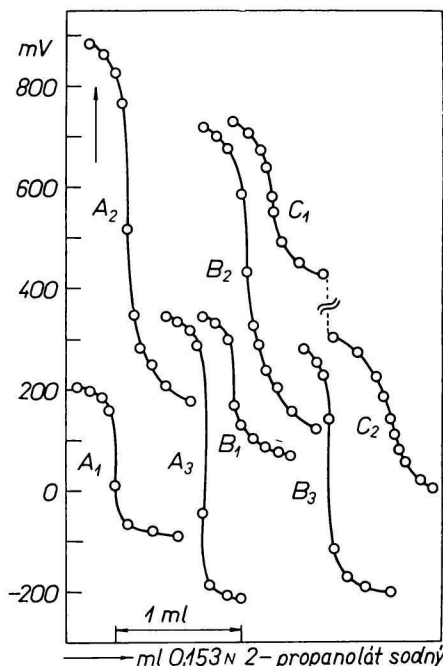
Obr. 3. Potenciometrické titračné krivky. A. kyselina chlorovodíková; B. kyselina trichlóroctová.

Index 1. neaktivovaná grafitová elektróda; 2. aktivovaná grafitová elektróda; 3. sklená elektróda; C. titrácia zmesi kyseliny trichlóroctovej (1) a kyseliny octovej (2) na grafitovú aktivovanú elektródu.

Objem titrovaného roztoku 25 ml.

Obr. 2. Potenciometrické titračné krivky. A. kyselina benzoová; B. kyselina *o*-chlórbenzoová; C. kyselina 3,5-dinitrobenzoová. Index 1. neaktivovaná grafitová elektróda; 2. aktivovaná grafitová elektróda; 3. sklená elektróda.

Objem titrovaného roztoku 25 ml.



s aktivovanou grafitovou elektródou, získali sa pri prvej titrácii po aktivácii. Titračné krivky získané opakovaním titrácií bez novej aktivácie vykazujú znižovanie potenciálu inflexie E_i , ako aj celkovej zmeny napätia ΔE . Napríklad v sérii titrácií 29,31 mg kyseliny benzoovej sa potenciál inflexie menil v poradí 185, 140, 125 a 115 mV a potenciálový rozdiel v poradí 290, 280, 275 a 270 mV. Tieto zmeny však nemali badateľný vplyv na určenie konečného bodu titrácie.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЯХ (I)
ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД В СРЕДЕ СМЕСИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И АЦЕТОНА

Ю. Берчик, М. Чакрт

Кафедра аналитической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Изучалась возможность применения пропитанного графитового индикаторного электрода при потенциометрических титрованиях в среде этиленгликоля и ацетона (2 : 1). При активировании электрода погружением в водный раствор 1-н KMnO_4 в 1-н H_2SO_4 на 5 минут на поверхности электрода образуется система, окислительно-восстановительный потенциал которой зависит от активности сольватированных протонов.

Результаты, полученные при титровании уксусной кислоты, монохлоруксусной, трихлоруксусной, фенилуксусной, бензойной, *o*-хлорбензойной, 3,5-динитробензойной, хлористоводородной, хлорной, азотной, муравьиной, щавелевой кислот, а также смеси уксусной и трихлоруксусной в среде этиленгликоля и ацетона (2 : 1) титрованным раствором 2-пропанолата натрия в 2-пропанол, имеют одинаковую точность как и при применении стеклянного электрода.

В неводных средах в результате низкого внутреннего сопротивления и прочности выгоднее применять графитовый электрод.

Перевела Т. Диллингерова

THE USE OF THE CARBON INDICATOR ELECTRODES
IN NEUTRALIZATION POTENTIOMETRIC TITRATIONS (I)
THE GRAPHITE ELECTRODE IN THE MIXED
ETHYLENEGLYCOL-ACETONE MEDIUM

J. Berčík, M. Čakrt

Department of Analytical Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

In this paper, the application of an impregnated graphite indication electrode for potentiometric titrations in ethyleneglycol-acetone (2 : 1) was examined. By immersing the electrode into the aqueous 1 N- KMnO_4 in 1 N- H_2SO_4 for 5 minutes the surface becomes activated forming a system the oxidation-reduction potential of which is dependent upon the activity of solvated protons.

The results obtained when titrating acetic, monochloroacetic, trichloroacetic, phenylace-

tic, benzoic, *o*-chlorobenzoic, 3,5-dinitrobenzoic, hydrochloric, perchloric, nitric, formic, oxalic acid and the mixture acetic acid—trichloroacetic acid in ethyleneglycol—acetone 2 : 1 by volumetric solution of sodium propanol-2-ate in 2-propanol are of the same accuracy as when glass electrode was used.

The advantage of the graphite electrode in non-aqueous solutions is mainly the low inner resistance and its duration.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Berčík J., *Chem. zvesti* **14**, 372 (1960).
2. Miller F. J., *Anal. Chem.* **35**, 929 (1963).
3. Thomason P. F., *Microchem. J.* **8**, 234 (1964).
4. Berčík J., Hladký Z., *Chem. zvesti* **17**, 95 (1963).
5. Das M. N., Mukherjee D., *Anal. Chem.* **31**, 233 (1959).
6. Zarinskij V. A., Gurjev I. A., *Ž. anal. chim.* **20**, 294 (1965).
7. Werner E. A., *Analyst* **58**, 335 (1933).
8. Malmstadt H. V., Vassallo D. A., *Anal. Chem.* **31**, 206 (1959).
9. Berčík J., Hladký Z., *Proc. Anal. Chem. Conference*, Vol. **1**, 99. Budapest 1966.

Do redakcie došlo 20. 11. 1967

Adresa autorov:

Ing. Juraj Berčík, Ing. Miroslav Čákrť, Katedra analytickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.