

DEPOLARIZAČNÉ (DEAD STOP) TITRÁCIE S AMPEROMETRICKOU INDIKÁCIOU A ICH POUŽITIE V ANALYTICKEJ PRAXI*

GABRIEL DUŠINSKÝ

Štátny ústav pre kontrolu liečiv v Bratislave

V posledných rokoch sa metódy elektrochemickej indikácie ekvivalentného bodu v odmernej analýze ďalej zdokonaľovali. Významné miesto tu zaberajú metódy polarimetrické čiže amperometrické, používajúce ortuťovú kvapkovú alebo rotačnú platinovú elektródu ako indikačnú, a metódy vzniknuté z tzv. „dead stop“ titrácií, používajúce polarizovanú dvojicu platinových elektród. Kým sa u nás — vďaka primátu československej vedy v polarografii — analytici pomerne viac zaoberali polarimetrickými titráciami, našla metóda s polarizovanou dvojicou Pt elektród málo povšimnutia. Jednou z hlavných príčin sú asi nesprávne teoretické náhľady na túto tzv. „dead stop“ metódu, ktoré možnosti použitia tejto metódy veľmi obmedzovali. Táto prednáška má poukázať na výhody a pritom jednoduchosť depolarizačných titrácií s dvojicou Pt elektród, má stručne informovať o teoretických názoroch na túto metódu a na základe príkladov zväčša nových naznačiť širokú možnosť použitia v analytickej praxi.

Myšlienku indikácie titračného deja na základe polarizácie a depolarizácie jednej alebo dvoch inertných elektród vyslovili zreteľne po prvý r. 1922 až 1926 Van Name a Fenwick [1], Willard a Fenwick [2] a Foulk s Bawdenom [3]. Poslední zaviedli pomenovanie „dead stop“ titrácie, ktoré, pravda, nie je veľmi priliehavé. V zásade používali nasledujúce jednoduché zariadenie na indikáciu konca niektorých oxydačno-redukčných titrácií, najmä pri stanovení jódu tiosíranom a naopak. Dva rovnaké platinové drôty ponorené do titrovaného roztoku spojili cez regulovateľný odpor so záporným a kladným pólom akumulátora a do okruhu vradili galvanometer. Regulovateľným odporom odvetvili malé napätie 10—15 mV na obe platinové elektródy a sledovali výchylky galvanometra napr. pri titrácii jódu tiosíranom. Podľa ich, dnes už opusteného názoru nastala pri vkladaní tohto malého napätia adsorpcia kyslíka na platinovej anóde a vodíka na katóde. Tým vzniklo prepätie, ktoré nedovolilo, aby roztokom prechádzal prúd, a galvanometer sa teda nevychyľoval. Keď pridávali do tiosíranového roztoku odmerný roztok jódu,

* Prednesené na Sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

galvanometer sa vychyloval, pred ekvivalentným bodom sa však okamžite vrátil do nulovej polohy. Pridaním prvej kvapky nadbytočného jódu nastalo trvalé vychýlenie ukazovadla galvanometra. Vysvetlili to tým, že tiosíranový, ako aj vznikajúci jodidový anión sa vylučuje síce na anóde a nahradzuje tým adsorbovaný kyslík, takže sa dosiahne depolarizácia anódy. Nedosiahne sa však depolarizácia katódy, pretože sústava tiosíran-tetratióan nie je reverzibilná a tetratióan sa neredukuje na katóde. Pridávaný jód okamžite reaguje s tiosíranom. Až prvou kvapkou nadbytočného jódu je prítomný reverzibilný systém jód-jodid a jód sa vylučuje na katóde a nahradzuje tým vraj adsorbovaný vodík, prepätie mizne a roztokom môže prebiehať prúd, čo sa javí okamžitou výchylkou na galvanometri. Pri titrácii jódu tiosíranom nastával opačný dej a koniec titrácie bol indikovaný vracaním sa galvanometra do nulovej polohy. Odtiaľ názov „dead stop“, t. j. k mŕtvemu bodu. Aj druhí autori neskôršie tvrdili, že takéto titrácie sú len vtedy možné, keď v ekvivalentnom bode pristupuje k prítomnému ireverzibilnému redox systému reverzibilný a naopak. Dalo sa preto predpokladať, že metóda bude obmedzená len na stanovenie niektorých reverzibilných redox látok ireverzibilnými a naopak. Metóda si vyžiadala veľmi jednoduché zariadenie, obišla sa bez referentnej elektródy, bola veľmi rýchla a presná, ale napriek tomu sa v praxi málo rozšírila. Metóda ostala totiž veľmi empirická a podľa uvedeného teoretického náhľadu sa mohla osvedčiť len vo zvláštnych prípadoch. Sem patrí predovšetkým stanovenie vody metódou podľa K. Fischera, kde v konečnej časti stanovenia sa titruje jód tiosíranom. V tomto prípade sa metóda už aj preto osvedčila, že stanovenie sa môže robiť bez referentnej elektródy a solného mostíka, ktorým sa vnáša vodné prostredie do titrovaného roztoku.

Názory Foulka a Bawdena o polarizácii elektródovej dvojice vodíkom a kyslíkom kritizovali r. 1942 Böttger a Forche [4], ktorí správne uvádzali, že malé napätie 10—15 mV nestačí na vylučovanie vodíka. Podľa nich reagujú s elektródami depolarizačne priamo ióny zúčastnené na reakcii. V posledných 3—4 rokoch študovalo niekoľko zahraničných autorov podstatu „dead stop“ metódy najmä pri oxydačno-redukčných titráciách. R. 1950 používal Delahay [5] ako prvý polarografické krivky na sledovanie tejto metódy. Považoval však tiež metódu schopnú len na stanovenie reverzibilného redox systému ireverzibilným a naopak. Podstatu jeho názorov opakoval u nás Ersepke [6], ktorý ako prvý v ČSR upozornil na jednoduchosť, rýchlosť a presnosť „dead stop“ titrácií. Práve tak treba uviesť Kalvodu a Zýku [7], ktorí u nás upozornili na vhodné bromatometrické stanovenie arzénu a niektorých organických látok, dôležitých ako liečivá, touto metódou. Hlavným nedostatkom tejto metódy bol však názor, že sa má na dvojicu elektród vložiť len malé napätie — niekoľko desiatín mV. Taktiež sa titrovalo len na výchylku galvanometrového ukazovadla alebo na jeho vracanie sa do nulovej polohy. Tento empirický spôsob

mal niekoľko nevýhod. Najmä pri titráciách „do mŕtveho bodu“ nedosiahli sa pre tzv. zvyškový prúd jednoznačné výsledky.

Meraním prúdu prechádzajúceho roztokom pri „dead stop“ titráciách a revíziou názoru o potrebnom „malom“ napätí dostala táto metóda exaktný vedecký základ. Stone a Scholten [8] ukázali na možnosť rozšíriť použiteľnosť „dead stop“ titrácií jednak presným meraním intenzity prúdu citlivým galvanometrom a zapísaním kriviek intenzity prúdu voči množstvu pridaného odmerného činidla, jednak zvýšením vkladaneho napätia. Používali rôzne napätie od 15 do 400 mV. Takto urobili titrácie reverzibilných redox systémov reverzibilnými a ireverzibilných zdanlivo ireverzibilnými. Tvrdili, že pre každú oxydačno-redukčnú titráciu možno nájsť vhodné podmienky na vykonanie „dead stop“ titrácií. Gauguin so Charlotom [9], ako aj Duyckaerts [10, 11] ukázali, že pri titrácii reverzibilného systému „amperometriou za konštantného potenciálu“, ako označili „dead stop“ titrácie, dostali krivky intenzity prúdu voči objemu titračného roztoku s charakteristickým okrúhlym maximom v prostriedku, po čom nasledovalo skoro lineárne klesanie intenzity prúdu k minimu, ktoré zodpovedalo ekvivalentnému bodu. Keď titračný roztok predstavoval tiež reverzibilný systém, nasledovalo po ekvivalentnom bode zase silné stúpanie prúdu, ak na elektródach neprebíhal reverzibilný proces, intenzita prúdu ostala rovnaká a mala prakticky nulovú hodnotu. Podobné krivky uverejnil aj Stone a Scholten. Ako sa už spomenulo, upozornil najprv Delahay, ale po ňom najmä Gauguin na vhodnosť a dôležitosť zhotovenia polarizačných kriviek, teda polarogramov pri vyšetrení tzv. „dead stop“ metódy. V praktickej časti tejto práce som skoro výlučne používal polarografickú aparatúru, pretože sa ukázala veľmi výhodná. Umožňuje totiž jednak vyšetrenie vhodného vkladaneho napätia, ľahké regulovanie a presné odvetvovanie tohto napätia, jednak presné meranie intenzity prúdu citlivým galvanometrom, najmä na novšom type M 102 mikropolarografu s milimetrovou škálou. V priebehu robenia pokusnej časti sa mi dostala do rúk práca maďarských autorov Csányiho a Szemesovej [12] z konca r. 1953. Ich práca je z hľadiska analytickej praxe azda najdôležitejšia publikácia o „dead stop“ titráciách. Pracovali za podobných podmienok ako v tejto práci. Ich práca je doteraz najlepší príklad, že sa z tzv. „dead stop“ metódy vyvinulo niečo celkom iné, ako táto metóda ešte pred niekoľkými rokmi predstavovala. Stala sa z nej univerzálne použiteľná metóda. O teoretických otázkach, pokiaľ ide o mechanizmus indikácie ekvivalentného bodu touto metódou, nie je ešte medzi autormi jednotný názor. V najnovšej práci podáva Bradbury [13] dost obťažnú teóriu matematickú „dead stop“ metódy. Podľa neho intenzitu prúdu, vzniknutého vkladáním polarizačným napätím, určuje najmä koncentračné prepätie a difúzia. Kým koncentračné prepätie je funkciou koncentrácie v roztoku sa nachádzajúcich iónov, sú difúzne pomery dost komplikované, najmä

čo sa týka rozmerov elektród a rýchlosti miešania titrovaného roztoku, ktoré je pri tejto metóde nielen nevyhnutné, ale má byť podľa možnosti aj rovnomerné. Bradburyho rovnice vychádzajúce z 1. Fickovho zákona o difúzii, a hoci sú upravené aj na komponentu migračného prúdu, sotva sa v praxi osvedčia na urobenie výpočtov.

Najlahšie sa interpretujú krivky intenzity prúdu voči objemu titračného činidla pri oxydačno-redukčných stanoveniach. Depolarizačná metóda však nie je obmedzená len na oxydačno-redukčné titrácie, ako to ukážeme v praktickej časti. Správna voľba vloženého napätia je najdôležitejším predpokladom, aby metóda bola úspešná. V tejto práci sa zistilo najvhodnejšie napätie na základe polarogramov. Používali sa 2 rovnaké platinové mikroelektrody, dĺžky 6 mm a priemeru 0,5 mm. Tieto sa pripojili ako katóda a anóda k svorkám polarografu. Elektrody sa ponorili do titrovaného roztoku, ktorý sa rovnomerne miešal magnetickou miešačkou. Zhotovil sa najprv polarogram titrovaného roztoku. Potom sa polarografovali krivky v priebehu pridávania odmerného roztoku napr. po pridávaní 25%, 50%, 75% a 100% reagujúceho množstva titračného činidla a tiež po pretitrovaní. Z týchto polarografických kriviek sa dalo ľahko zistiť, pri ktorom napätí nastáva charakteristická zmena intenzity prúdu pred a po ekvivalentnom bode a najmä v ekvivalentnom bode. Celkove možno hovoriť, že skoro v každom prípade je výhodnejšie, niekedy aj nevyhnutné, aby sa používalo značne vyššie napätie ako niekoľko desiatín milivoltov, a to v niektorých prípadoch aj vyše 1000 mV.

Nasledujúce praktické príklady ukazujú možnosť aplikácie tejto metódy prakticky v celej oblasti odmernej analýzy. Príklady sú rozdelené do skupín oxydačno-redukčných, zrážacích a komplexometrických a napokon neutralizačných titrácií. Prevažná väčšina príkladov doteraz nebola v literatúre uvedená medzi „dead stop“ titráciami.

Oxydačno-redukčné titrácie

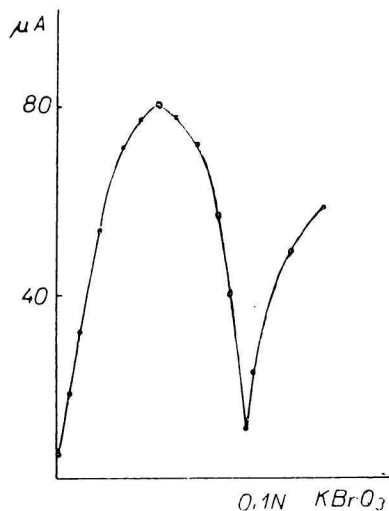
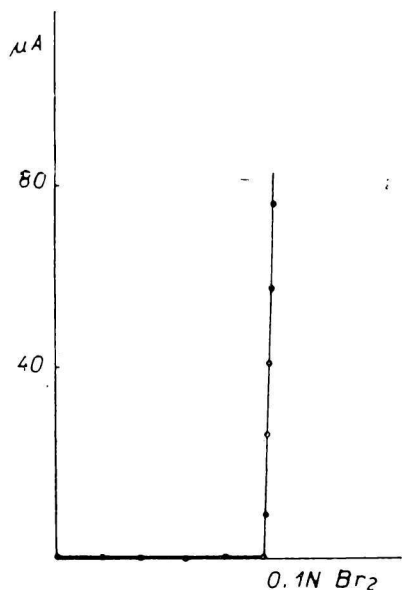
V tejto práci sa urobil veľký počet oxydačno-redukčných titrácií a vypracovali sa vhodné podmienky pre amperometrickú indikáciu titračného priebehu s polarizovanou dvojicou platinových elektród. Podrobnejšie uvádzam len niektoré najcharakteristickejšie.

1. Stanovenie založené na oxydácii brómom. Indikácia pri týchto titráciách je výborná. Stačí vkladané napätie 50—200 mV. Ako príklad je uvedená titrácia trojmocného arzenu brómom v ľadovej kyseline octovej (obr. 1). Indikácia ekvivalentného bodu je veľmi ostrá. Krivky i/ml sú charakteristické pre titráciu ireverzibilnej sústavy reverzibilnou. Obdobne sa robia všetky ostatné bromometrické stanovenia, ako napr. stanovenie jódového čísla v nevodnom prostredí, kde používanie dvojice platinových elektród je zvlášť výhodné bez potreby solného mostíka.

2. Stanovenie s KBrO_3 . Pracovné podmienky pre titrácie s pomocou KBrO_3 v kyslom prostredí sú totožné ako pri bromometrických titráciách. Na obr. 2 je znázornený priebeh titrácie feroxyanidu draselného s KBrO_3 v prostredí kyseliny soľnej. Krivka je typická

pre titráciu dvoch reverzibilných sústav. Ekvivalentný bod je totožný s hodnotou prúdového minima.

3. Oxydácia pomocou ferikyanidu draselného. Ako príklad je uvedená titrácia hormónu nadobličiek adrenalínu ferikyanidom draselným v ustálenom roztoku 0,2 M Na_2HPO_4 . Oxydácia na adrenochróm prebieha v tomto prostredí kvantitatívne,



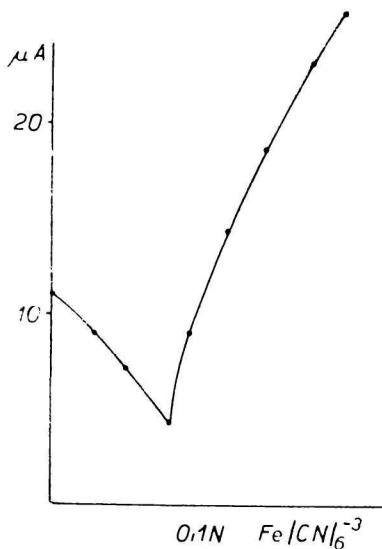
Obr. 1. Stanovenie trojmocného arzenu odmerným roztokom brómu v ľadovej kyseline octovej. Konštantné napätie: 100 mV.

Obr. 2. Oxydácia ferikyanidu draselného bromičnanom draselným v prostredí HCl. Konštantné napätie 100 mV.

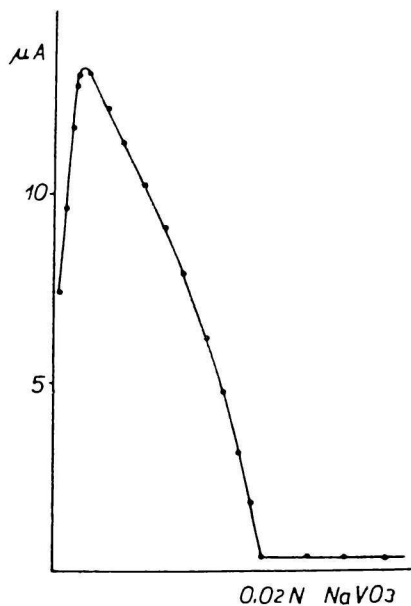
pri čom reagujú 4 molekuly $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ s 1 molekulou adrenalínu. Indikácia titračného konca je dobrá aj pri používaní 0,01 M roztokov ferikyanidu. Krivky i/ml predstavujú tiež reakčný dej dvoch reverzibilných sústav. Vhodné konštantné napätie je 400 mV (obr. 3).

4. Oxydácie pomocou KMnO_4 . Titrácie s KMnO_4 v kyslom prostredí indikujú sa už pri malom vloženom napätí. Odporúčam však na ešte väčšie zostrenie indikácie napätie 200—400 mV. Ustalovalenie rovnováhy je prakticky okamžité. Sústava manganó-permangano sa chová aj v kyseline soľnej aj v kyseline sírovej ako reverzibilná, takže titrácia ireverzibilných sústav, ako napr. stanovenie oxalátov, prebieha ideálne. Ako je známe, počíta sa sústava manganó-permangano medzi ireverzibilné.

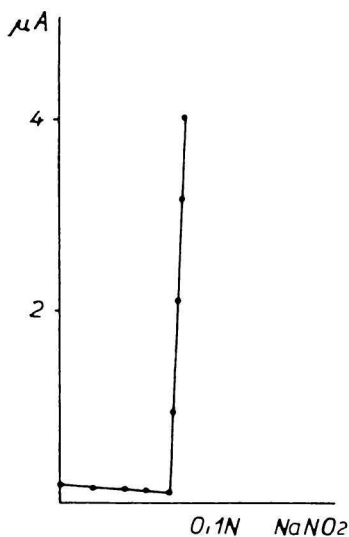
5. Oxydácie zlúčeninami tvoriacimi ireverzibilnú redox sústavu. Ako príklad je uvedené vanadometrické stanovenie dvojmocného železa v prostredí H_2SO_4 . Krivky i/ml predstavujú prípad stanovenia reverzibilnej sústavy ireverzibilnou. Vložené napätie bolo 200 mV (obr. 4).



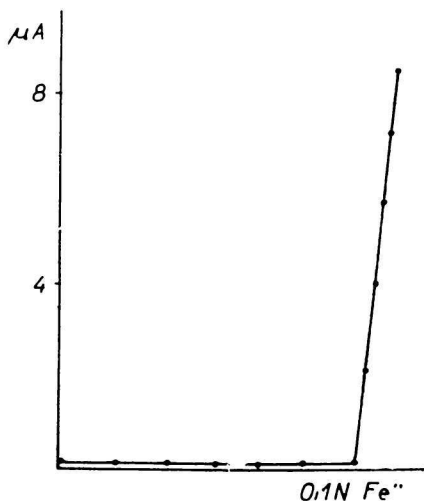
Obr. 3. Oxydácia hormónu nadobličiek adrenalinu ferikyanidom draselným v prostredí 0,2 M Na_2HPO_4 . Konštantné napätie 400 mV.



Obr. 4. Vanadometrické stanovenie dvojmocného železa v prostredí H_2SO_4 . Konštantné napätie 200 mV.



Obr. 5. Titrácia sulfónamidu sulfatiazolu odmerným roztokom NaNO_2 v prostredí kyseliny soľnej. Konštantné napätie 400 mV.



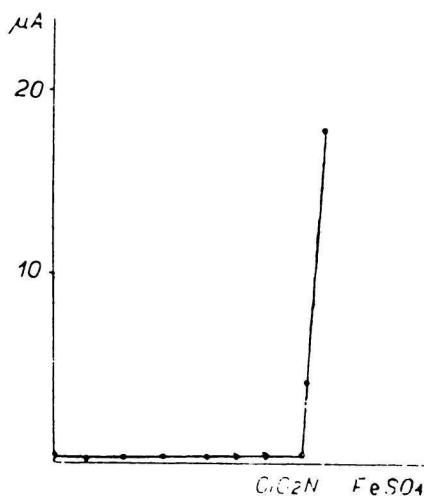
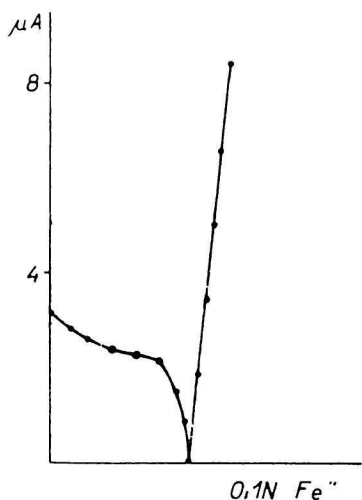
Obr. 6. Redukcia dusičnanov síranom železato-amónnym v prostredí 96% H_2SO_4 . Konštantné napätie 400 mV.

6. Titrácie diazotačné. Indikácia diazotačnej titrácie je zreteľnejšia ako titrácia klasickou potenciometriou. Vhodné napätie je 300—400 mV. Ako príklad je uvedené stanovenie sulfónamidu sulfatiazolu dusitanom sodným v prostredí kyseliny soľnej (obr. 5).

7. Jodometrické titrácie. Jodometrické stanovenia sa sledovali v literatúre podrobnejšie „dead stop“ metódou, a preto sa tu nimi bližšie nezaobráme. Ako vhodné konštantné napätie odporúčam 50—100 mV.

8. Reduktometrické titrácie pomocou dvojmočného železa. Vykonal sa stanovenie dusičnanov síranom železnatým v prostredí 96% H_2SO_4 . Ustáľovanie intenzity prúdu je prakticky okamžité. Konštantné napätie 400 mV (obr. 6).

Obdobne sa stanovili malé množstvá nitroglycerínu za tých istých podmienok (obr. 7).



Obr. 7. Stanovenie nitroglycerínu síranom železnato-amónnym v prostredí 96% H_2SO_4 . Konštantné napätie 400 mV.

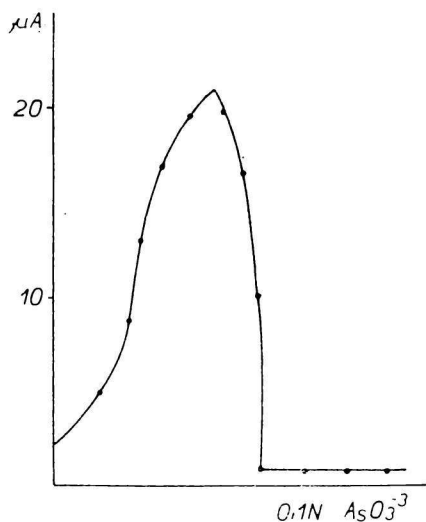
Obr. 8. Redukcia päťmočného vanádu síranom železnatým v prostredí H_2SO_4 . Konštantné napätie 200 mV.

Redukcia päťmočného vanádu síranom železnato-amónnym sa indikuje veľmi dobre. Konštantné napätie 200 mV (obr. 8).

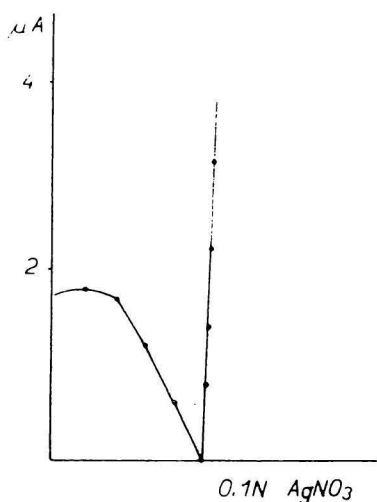
Sledovala sa aj reakcia arzenitanu sodného s brómom. Krivka i/ml je charakteristická pre titráciu reverzibilného systému ireverzibilným. Konštantné napätie 100—200 mV (obr. 9).

Zrážacie a komplexometrické titrácie. Argentometrické titrácie halogenidov s polarizovanou dvojicou strieborných elektród robil už na sklonku minulého storočia E. Salomon. Strieborné elektródy polarizoval 100 mV napätím a koniec titrácie zi-til značnou výchylkou galvanometra. Zrážacie titrácie s polarizovanou dvojicou platinových elektród sa doteraz sledovali veľmi málo. Zaoberal sa nimi len D. R. Clippinger a C. W. Foulk r. 1939 a L. Csányi s E. Szemesovou r. 1953. Polarizačné napätie pri zrážacích titráciách musí byť značne vyššie ako pri oxýdačno-redukčných titráciách, aby sa mohol indikovať ekvivalentný bod. Sledoval som z argentometrických titrácií stanovenie halo-

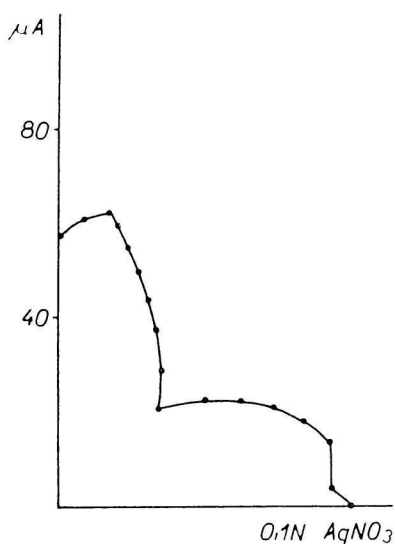
genidov, rodanidov a niektorých organických zlúčenín, ako napr. deriváty kyseliny barbiturovej. Pri halogenidoch a rodanidoch treba vkladať napätie 1,0 V. Osvedčilo sa najmä stanovenie jodidov a rodanidov (obr. 10). Pri stanovení jodidov, ako aj zmesi všetkých



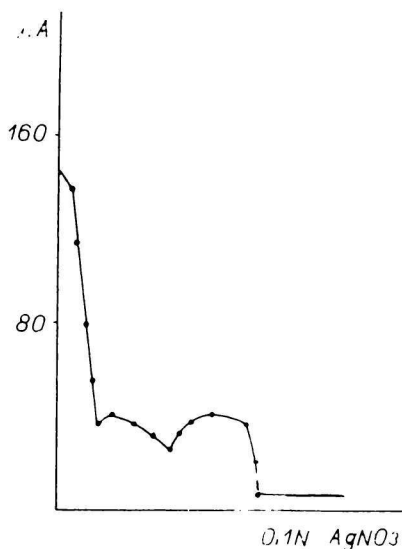
Obr. 9. Titrácia brómu arzenitanom sodným v prostredí ľadovej kyseliny octovej. Konštantné napätie 150 mV.



Obr. 10. Titrácia rodanidov s $AgNO_3$. Konštantné napätie 1000 mV.



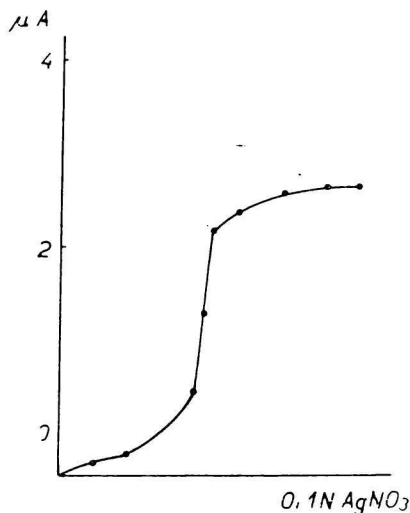
Obr. 11. Titrácia zmesi jodidov a chloridov s $AgNO_3$ za prítomnosti niekoľko mg elementárneho jódu. Konštantné napätie 200 mV.



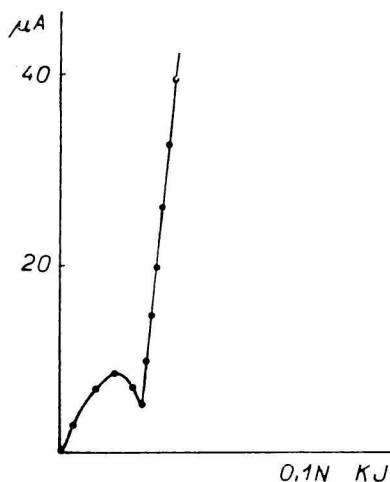
Obr. 12. Titrácia zmesi jodidov a chloridov s $AgNO_3$. Konštantné napätie 200 mV.

3 halogenidov sa ukázalo ako veľmi výhodné pridávanie niekoľko mg jódu do titrovaného roztoku. Prítomná redox sústava jód-jodid dovoľovala presné sledovanie vyzrážania jodidov, ako aj prítomných bromidov a chloridov. Vhodné napätie 200 mV (obr. 11 a 12). Takto sa mohli jodidy stanoviť vedľa 8000-násobného prebytku chloridov.

Deriváty kyseliny barbiturovej, a to fenyletylderivát a dietylderivát, známe liečivá luminal a veronal sa stanovili vedľa iných organických látok argentometricky v prostredí 0,06 N Na_2CO_3 pri vkladanom napätí 720 mV (obr. 13). Krivka i/ml sa podobá potencieo-



Obr. 13. Argentometrická titrácia luminalu v prostredí 0,06 N Na_2CO_3 . Konštantné napätie 720 mV.



Obr. 14. Stanovenie dvojmocej ortuti jodidom draselným. Konštantné napätie 200 mV.

metrickej krivke. Sledovanie tejto titrácie klasickou potenciometriou pomocou Ag elektródy dáva oveľa horšie definované krivky. Ekvivalentný bod sa indikuje pri fenyletylbarbituráte (luminal) na i/ml krivkách lepšie ako pri dietylbarbituráte (veronal).¹

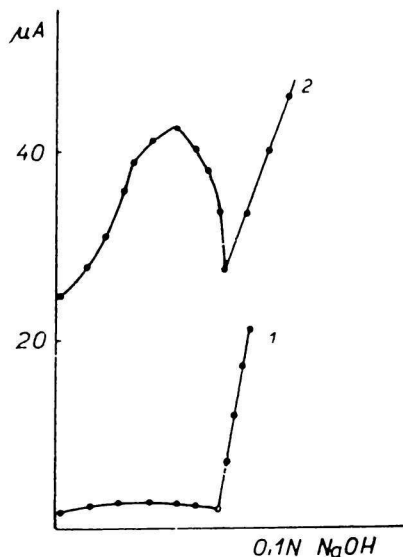
Ako ďalší príklad zrážacích titrácií uvediem stanovenie dvojmocej ortuti jodidom draselným (obr. 14). Vkladané napätie 400 mV. Indikácia ekvivalentného bodu je výborná. Podobne sa dobre stanovujú jodidy Hg^{II} zlúčeninami. Pri stanovení trojmočného železa komplexónom III sa indikoval ekvivalentný bod pri napätí 1100 mV. Metóda nie je v tomto prípade výhodnejšia ako potenciometrická. Pre používanie metódy pri komplexonometrických stanoveniach bude ešte potrebný väčší experimentálny materiál.

Neutralizačné titrácie

Pridávaním chinhydrónu do titrovaného roztoku silných a slabých kyselín sa dosiahli pri alkalimetrických stanoveniach 0,1 N lúhom sodným dobré výsledky. Ako príklad je uvedená titrácia kyseliny pyridín-3-karbónovej

¹ Ako je známe, sú výsledky pri polarografickom aj polarometrickom stanovení pomocou Hg^{II} zlúčenín pri luminale horšie ako pri veronale.

(nikotínová kyselina) pri 200 mV 0,1 N NaOH. Pri slabších kyselinách má výška napätia značný vplyv na charakter kriviek i/ml. Na obr. 15 sú krivky i/ml titrácie pyridín-3-karbónovej kyseliny pri 200 a 800 mV. Indikácia ekvivalentného bodu je v oboch prípadoch dobrá.



Obr. 15. Stanovenie kyseliny nikotínovej 0,1 N lúhom sodným za prítomnosti chinhydrónu. Krivka 1: Konštantné napätie 200 mV. Krivka 2: Konštantné napätie 800 mV.

Amperometrickú metódu s polarizovanou dvojicou platinových elektród možno teda aplikovať pri oxydačno-redukčných, zrážacích a neutralizačných titráciách. Dôležitým faktorom je správne vloženie napätia. Aby roztokom prechádzal prúd, je potrebná súčasná depolarizácia anodická aj katodická pri určitom napätí. Pri reverzibilných redox sústavách, keď sa nachádza alebo vzniká v roztoku v priebehu titrácie aj oxydovaná aj redukovaná forma redox sústavy, stačí už malé konštantné napätie, aby sa porušila rovnováha potenciálu Pt elektród prislúchajúca pomeru Ox/Red a roztokom prechádza prúd. Tento je funkciou koncentrácie iónov vzniknutých v priebehu titrácie v roztoku, ako aj difúzie, príp. migrácie týchto iónov. Taktiež aj intenzita prúdu je úmerná výške vkladaneho napätia, takže možno zväčšovaním vkladaneho napätia zvyšovať ostrosť indikácie. Keď počas titračného deja nevzniká

reverzibilná redox sústava, je potrebné značne vyššie napätie, aby prevýšilo anodické a katodické prepätie a aby prebiehala elektrolýza. Potrebné napätie sa zisťuje najlepšie zhotovením polarogramov pri rôznych fázach titrácie. Tým umožňuje polarografia rozvinutie nových elektrometrických metód.

Výhody amperometrickej metódy s dvojicou Pt elektród možno zhrnúť takto:

1. Dostávame jednoznačnú a ostrú indikáciu ekvivalentného bodu.
2. Ustáľovanie intenzity prúdu v priebehu titrácie je rýchle, často okamžité. Priebeh titrácie je preto rýchlejší ako pri potenciometrii a často aj ako pri polarometrii.
3. Stačí veľmi jednoduché zariadenie, a to dvojica Pt elektród, akumulátor s regulovateľným odporom a citlivý galvanometer (so shuntom). Laboratória, ktoré majú k dispozícii polarografy, nepotrebujú ďalšie zariadenia.
4. Metóda pracuje bez referentnej elektródy.

5. Metóda prevyšuje často čo do citlivosti potenciometriu a vyrovnáva sa polarometrii. Na rozdiel od titrácií s ortuťovou kvapkovou elektródou netreba odstraňovať vzdušný kyslík, keď to, pravda, ako napr. pri niektorých redukto-metrických stanoveniach, nevyžaduje chemický dej.

Pre uvedené výhody si táto metóda zasluguje, aby našla široké uplatnenie v každom úseku analytickej chémie.

Súhrn

Depolarizačné titrácie s dvojicou platinových elektród za amperometrickej indikácie ekvivalentného bodu sa vyvinuli z tzv. „dead stop“ titrácií. Ukázalo sa, že staré názory na tzv. „dead stop“ metódu obmedzovali širšie použitie týchto titrácií. Pri správne volenom polarizačnom napätí možno robiť oxydačno-redukčné, zrážacie a neutralizačné titrácie. Uviedli sa nové praktické príklady pre túto metódu. Potrebné polarizujúce napätie sa zisťuje polarograficky. Pri titráciách, pri ktorých nevzniká reverzibilná redox sústava, potrebuje sa na prekonanie anodického a katodického prepätia pomerne vysoké napätie. Pri argentometrických titráciách sa napr. používa napätie 700—1100 mV. Niekedy sa osvedčuje pridávanie redox látky k titračnému roztoku, ako napr. elementárny jód pri argentometrii halogenidov a chinhydrónu pri neutralizačných titráciách. Z praktických príkladov sa uviedli okrem iného bromometrické stanovenie v bezvodej kyseline octovej, oxydimetrické stanovenie hormónu adrenalinu ferikyanidom, reduktometria dusičnanov a nitroglycerínu dvojmocným železom, argentometrické titrácie zmesi halogenidov, barbiturových derivátov luminal a veronal a alkalimetrická titrácia nikotínovej kyseliny. Empiričnosť doterajších „dead stop“ titrácií sa nahrádza správnou voľbou vloženého napätia pomocou polarografie a pri nových titráciách zapísaním charakteristických kriviek i/ml . Rýchlosťou, jednoznačnou indikáciou ekvivalentného bodu a jednoduchosťou zariadenia uvedená metóda často prevyšuje iné elektrometrické metódy.

ДЕПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ (DEAD STOP) ТИТРАЦИЯ ПРИ ПОМОЩИ АМПЕРО- МЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ И ЕЕ УПОТРЕБЛЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

ГАБРИЕЛ ДУШИНСКИЙ

Государственный институт контроля медикаментов в Братиславе

Выводы

Депольаризационная титрация в присутствии двух платиновых электродов при помощи амперометрической индикации эквивалентной точки произошла из т. наз. Dead stop титрации. Было доказано, что старые взгляды на т. н. Dead stop метод, ограничивали широкое использование этой титрации. При правильно взятом поляризационном напря-

жении можно проводить окси-редукционные, осаждающие и нейтрализационные титрации. Появилось новое практическое применение этого метода. Необходимое поляризационное напряжение определяется полярографическим способом. При титрациях, у которых не получается реверзibilitätности редокс-системы, необходимо сравнительно высшее напряжение к преодолению анодного и катодного перенапряжения. При амперометрических титрациях напр. употребляется напряжение 700—1100 мв. Иногда оправдывается придача редокс-веществ к титрованному раствору как напр. элементарного иода при аргентометрии галогенидов и хингидрона при нейтрализационных титрациях. Из практических примеров были приведены бромометрическое определение в безводной уксусной кислоте, оксидометрическое определение гормона адреналина феррицианидом, редуктометрия нитратов и нитроглицерина двухвалентным железом, аргентометрическая титрация смеси барбитуровых дериватов люминала и веронала и щелочная титрация никотиновой кислоты. Эмпирическое состояние до сего времени существующих Dead stop титраций награждается правильным выбором употребляемого напряжения и у новых титраций записью характеристических кривых i/ml . Скоростью, однозначной индикацией эквивалентной точки и простотой оборудования предлагаемый метод часто превосходит другие электрометрические методы.

DEPOLARISATIONS-(DEAD STOP)-TITRATIONEN MIT AMPEROMETRISCHER INDIKATION UND IHRE VERWENDUNG IN DER ANALYTISCHEN PRAXIS

GABRIEL DUŠINSKÝ

Staatliches Institut für die Kontrolle von Medikamenten in Bratislava

Zusammenfassung

Die Depolarisationstitrations mit einem Platinelektrodenpaar bei amperometrischer Indikation des Äquivalentpunktes entwickelten sich aus den sogen. Dead-stop-Titrationsen. Es hat sich herausgestellt, dass die alten Ansichten über die sogen. Dead stop-Methode eine breitere Verwendung dieser Titrations beschränkten. Bei einer richtig gewählten Polarisationsspannung wurde es ermöglicht, Oxydierungs-, Fällungs- und Neutralisationstitrations durchzuführen. Es werden neue praktische Beispiele für diese Methode angeführt. Die erforderliche polarisierende Spannung wird polarographisch festgestellt. Bei Titrations, bei welchen kein reversibles Redoxsystem entsteht, verwendet man zur Überwindung der anodischen und kathodischen Überspannung eine verhältnismässig hohe Spannung. Bei argentometrischen Titrations verwendet man Spannungen von z. B. 700—1100 mV. Manchmal bewährt sich die Zugabe eines Redox-Stoffes zur Titrationslösung, wie z. B. elementares Jod bei der Argentometrie von Halogeniden und Chinhydrin bei Neutralisationstitrations. Aus den praktischen Beispielen werden u. a. angeführt die bromometrische Bestimmung in wasserfreier Essigsäure, weiters die oxydimetrische Bestimmung des Hormones Adrenalin mit Ferricyanid, die Reduktometrie von Nitraten und Nitroglycerin mit zweiwertigem Eisen, die argentometrische Titrations eines Halogenidengemisches, von Barbiturderivaten Luminal und Veronal und die alkalimetrische Titrations von Nikotinsäure. Die Empirie der bisherigen Dead stop-Titrations wird ersetzt durch die richtige Wahl der vorgelegten Spannung mit Hilfe der Polarographie und bei neuen Titrations durch das Aufzeichnen der charakteristischen Kurven i/ml . Durch ihre Schnelligkeit, durch die eindeutige Indikation des Äquivalentpunktes und die Einfachheit der Einrichtung übertrifft die angeführte Methode oft andere elektrometrische Methoden.

LITERATÚRA

1. Van Name R. G., Fenwick F., *The behavoir of electrodes of platinum and platinum alloys in electrometric analysis, II. Polarized electrodes*, J. Amer. Chem. Soc. 47, 19 (1925).
2. Willard H. H., Fenwick F., *Bimetallic electrode systems in electrometric analysis, II. Theory of bimetallic systems: systems comprising two similar metals*, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2516 (1922).
3. Foulk C. W., Bawden A. T., *A new type of end-point in electrometric titration and its application to iodometry*, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1045 (1926).
4. Böttger W., Forche H. E., *Über die Deutung der Vorgänge bei der potentiometrischen Titration nach der Dead-stop Methode von Foulk und Bawden*, Mikrochemie 30, 338 (1941).
5. Delahay P., *Mechanism of the electrochemical phenomena occurring during „dead stop“ titrations*, Anal. chim. Acta 4, 635 (1950).
6. Ersepke E., *Titracie metódou mrtveho bodu*, Chemie 7, 126 (1951).
7. Kalvoda R., Zýka J., *Užití titrací „do mrtvého bodu“ ve farmaceutické analyse*, Chem. listy 45, 461 (1951).
8. Stone K. G., Scholten H. G., *Dead stop end point*, Analyt. Chem. 24, 671 (1952).
9. Gauguin R., Charlot G., Coursiere J., *Utilisation des courbes de polarisation dans les dosages electrochimiques*, Analyt. Chim. Acta 7, 172 (1952).
10. Duyckaerts G., *Electrometric titrations*, Anal. Chim. Acta 5, 2337 (1951).
11. Duyckaerts G., *Electrotitrimetric methods*, Anal. Chim. Acta 8, 57 (1953), cit. C. A. 47, 4784 (1953).
12. Csányi L., Szemes O. E., *A dead stop titrálásról*, Magyar Kémiai Folyóirat 59, 366 (1953).
13. Bradbury J. H., *General theory of the „dead-stop“ titration*, Trans. Faraday Soc. 49, 304 (1953), C. A. 47, 9847 (1953).