

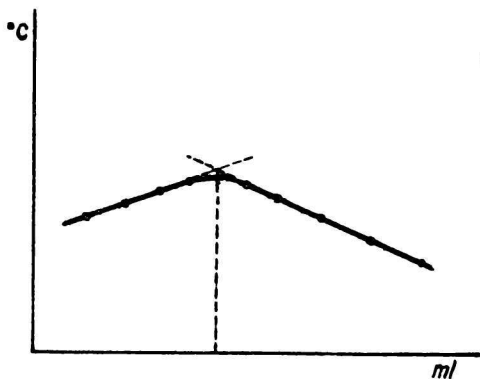
AUTOMATICKÁ TERMOMETRICKÁ TITRÁCIA

V. JESZENÁK, J. TÖLGYESSY

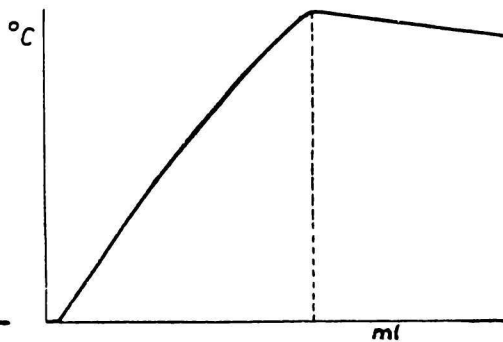
Katedra chemickej technológie anorganických látok a Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri termometrickej titrácii sa využíva premena chemickej energie na energiu tepelnú. Táto premena sa sleduje v závislosti od množstva pridaného činidla. Ustálenie alebo mierne klesanie teploty nám indikuje ekvivalentný bod, t. j. ukončenie reakcie, na ktorej je titračné stanovenie založené. Klesanie teploty je zapríčinené prídavkom ďalšieho studeného odmerného roztoku. Sklon krivky po dosiahnutí ekvivalentného bodu závisí aj od zriedovacieho tepla odmerného činidla v roztoku stanovovanej zložky.

Termometrickú titráciu sme pôvodne robili v Dewarovej nádobe obsahu asi 500 ml. Nádoba bola uzavrená trikrát prevrútanou zátkou. Do jedného otvoru zasahoval Beckmannov teplomer, do druhého miešadlo s kvapalinovým uzáverom a do tretieho otvoru bol zasunutý hrot byrety, ktorou sa pridávalo titračné činidlo. Odmerný roztok sme pridávali vždy po 20 sekundách a po 1 ml. Miešanie sa pritom neprerušovalo a teplota sa odčítavala pomocou lupy s presnosťou na 0,01 °C. Priebeh titrácie sme znázornili graficky (obr. 1, 2). Ekvivalentný bod bol v priesečíku predĺžení lineárnych častí získanej krivky.



Obr. 1. Titračná krivka získaná pomocou Beckmannovho teplomera. 1 N-HCl titrovaná 4 N-NaOH.



Obr. 2. Titračná krivka získaná automatickou registráciou pri stanovení 1 N-HCl s 4 N-NaOH. Citlivosť reduktora 1/2.

Pretože táto metóda bola zdĺhavá, namáhavá a málo citlivá, hľadali sme spôsob, ako možno termometrickú titráciu uskutočniť rýchlejšie a pohodlnejšie.

Pre vyjadrenie závislosti zvýšenia teploty titrovanej zmesi od množstva pridaného titračného činidla (za predpokladu, že tepelné kapacity oboch roztokov sú rovnaké a že tepelnú kapacitu nádoby, miešadla a termočlánku zanedbáme) osvedčil sa nám vzťah:

$$\Delta T = - \frac{\Delta H \cdot 10^{-3} \cdot c_1 \cdot m}{C(M + m)} + \frac{m \cdot t_1 + M \cdot t_2}{m_1 + M} - t_2 - F(\Delta T_2, m), \quad (1)$$

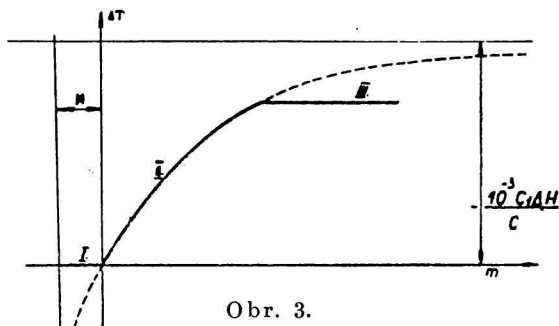
- kde ΔH = entalpia reakcie,
 c_1 = normalita činidla,
 m = počet pridaných ml činidla,
 M = množstvo napipetovaných ml vzorky,
 C = tepelná kapacita sústavy,
 t_1 = teplota činidla,
 t_2 = teplota vzorky,
 ΔT_2 = rozdiel teplôt miestnosti a vzorky.

V uvedenej rovnici prvý člen predstavuje zmenu teploty zapríčinenú tepelným efektom reakcie, druhý a tretí člen zmenu teploty spôsobenú rozdielnosťou teploty vzorky a titračného činidla a člen $F(\Delta T_2, m)$ nejakú funkciu, vyjadrujúcu chladnutie alebo zahriatie sústavy priebehom titrácie v dôsledku rozdielnosti teplôt miestnosti a vzorky. Hodnota tohto člena je nepatrná, pretože titrácia sa uskutočňuje v tepelne izolovanej nádobe a ΔT_2 je obyčajne tak isto veľmi malé, takže tento člen možno zanedbať.

Ak je teplota vzorky a činidla rovnaká, druhý a tretí člen rovnice sa stáva rovným nule a ostáva:

$$\Delta T = - \frac{10^{-3} \cdot \Delta H \cdot c_1 \cdot m}{C(M + m)}. \quad (2)$$

Táto rovnica nám predstavuje rovnoosovú hyperbolu s asymptotami pri $\Delta T = - \frac{10^{-3} \cdot c_1 \cdot \Delta H}{C}$ a $m = -M$ (obr. 3). Ak teda budeme registrovať teplotu titrovanej



Obr. 3.

zmesi v závislosti od počtu pridaných ml činidla, dostaneme časť tejto hyperboly. Vhodnou voľbou c_1 a M možno dosiahnuť, že registrovaná krivka bude predstavovať len nepatrnú časť tejto hyperboly, a tým aj to, že stredná časť krivky (II) bude takmer priamkou. Dosiahneme to, ak c_1 a M volíme dostatočne veľké (c_1 približne 1 a M 20—25 ml).

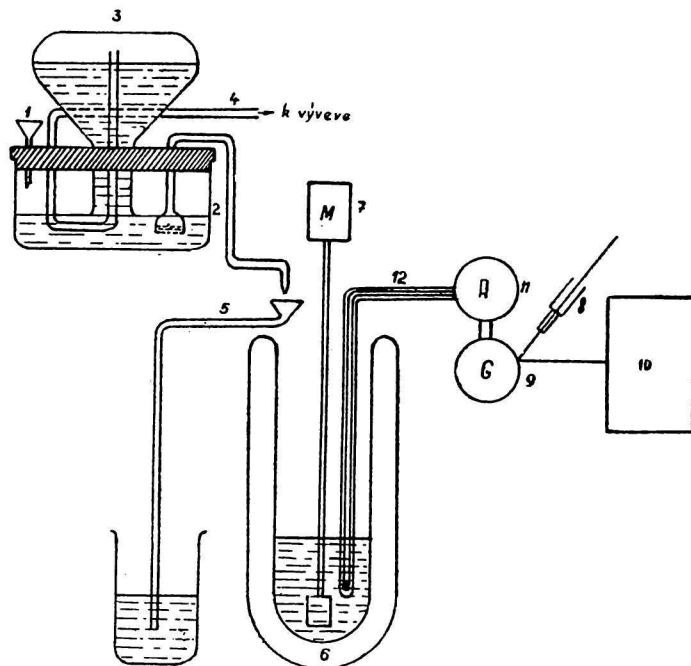
Vodorovná vzdialenosť medzi obidvoma ohybmi krivky udáva spotrebované množstvo činidla. Ak druhý, tretí a štvrtý člen v rovnici (1) nie je zanedbateľný, vetvy I a III na registrovanej krivke budú mať určitý sklon. Ak sklon je väčší, sťažuje odčítanie, a preto sa odporúča udržiavať roztoky na rovnakej teplote.

Experimentálna časť

Automatickú termometrickú titráciu sme robili v Dewarovej nádobe obsahu 150 ml. Do nádoby zasahoval Cu-konstantánový termočlánok citlivosti $0,02^\circ\text{C}$ na 1 mm výchylky galvanometra, zatavený do sklenej rúrky, ďalej miešadlo a hrot zariadenia na plynulý prívod titračného činidla. Druhý spoj termočlánku bol udržiavaný na konštantnej tep-

lote v kúpeli o veľkej tepelnej kapacite. Termočlánok bol zapojený cez reduktor citlivosti na zrkadlový galvanometer citlivosti $3 \cdot 10^{-9}$ A/mm; výchylka galvanometra sa registrovala na polarografickom prístroji.

Titračné činidlo sa plynule privádzalo z rezervoára o konštantnej výške hladiny cez sklenú filtračnú platňu zrnitosti G 3 pomocou gumovej hadičky do kapilárky, odkiaľ činidlo odkvapkávalo do skúmanej vzorky. Rýchlosť odkvapkávania sa regulovala zmenou výšky rezervoára. Termočlánok sa kalibroval v ultratermostate pri rôznych citlivostiach reduktora, aby sa zistila vhodná citlivosť pri vlastných stanoveniach.



Obr. 4. Schéma automatického zariadenia.

Pri analýze naplníme rezervoár (2) cez lievnik (1) odmerným činidlom. Do vyrovnávacej nádoby (3) nasajeme cez rúrkou (4) odmerné činidlo. Nastavíme potrebnú rýchlosť odkvapkávania činidla. Kvapky sa odvádzajú cez odpadový lievnik (5) do kadičky. Do Dewarovej nádoby (6) napipetujeme 20 ml vzorky. Zapneme miešačku (7), projektnú lampu (8) a vyčkáme, kým sa teplota nádoby a vzorky vyrovnajú. Od zrkadielka galvanometra (9) odrazený svetelný lúč nastavíme na nulu na polarografickom bubne. Otvoríme bubon polarografu a necháme voľne bežať jednu abscisu, potom odsunieme odpadový lievnik a počkáme na úplné otočenie polarografického bubna.

Takýmto spôsobom sme dostali krivku pri titrovaní 1 N-NaOH a 4 N-HCl. Na porovnanie uvádzame krivku získanú starým spôsobom za rovnakých podmienok. Veľký rozdiel v priebehu oboch kriviek je zapríčinený veľkou tepelnou kapacitou Beckmannovho teplomera, takže získaná krivka je nízka a veľmi zaoblená, hoci sa analyzovalo dvojnásobné množstvo vzorky. Presnosť stanovenia závisí predovšetkým od konštantnej rýchlosti privádzania činidla. Zaručili sme ju zaradením filtračnej platne medzi kapiláru a zá-

sobník, čím sme jed íak dosiahli necitlivosť rýchlosti odkvapkávania voči zmenám hladiny činidla v rezervoári (3—4 mm), jednak sme zabránili vniknutiu rôznych nečistôt do kapilárky. Získané fotografické záznamy vyhodnotíme po presnom stanovení rýchlosti odkvapkávania a zistení objemu jednej kvapky, resp. porovnaním s vlnou štandardného roztoku. Premeriavanie kriviek robíme extrapoláciou lineárnych častí a meriame vodorovnú vzdialenosť medzi priesečkami. Pre umiestenie kriviek na polarografickom papieri uvádzame vzorec pre výpočet vhodnej rýchlosti odkvapkávania činidiel:

$$x = \frac{20}{16} \cdot \frac{p \cdot (n + 1)}{T},$$

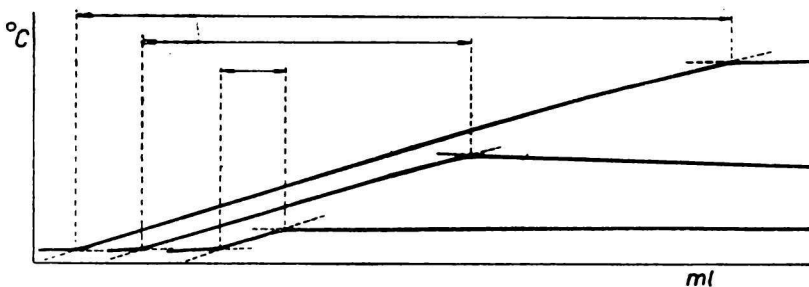
kde p = počet kvapiek v 1 ml,

n = potrebný počet ml činidla na dosiahnutie ekvivalentného bodu,

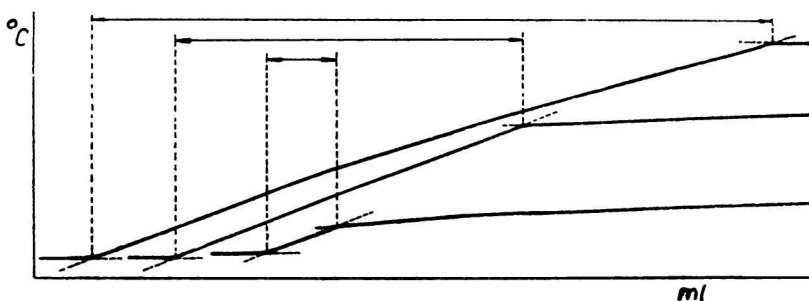
T = čas otočenia celého bubna polarografu v minútach,

x = počet kvapiek za minútu.

Termometrickú titráciu môžeme použiť ako pre reakcie neutralizačné, tak aj pre reakcie zrážacie a oxydačno-redukčné. Ako príklady uvádzame titráciu silnej a slabej kyseliny, ďalej stanovenie Ag^+ kyselinou soľnou a titráciu As^{+++} manganistanom draselným, a to v koncentráciách 0,005—0,1 N. Citlivosť metódy závisí od tepelného efektu reakcie,



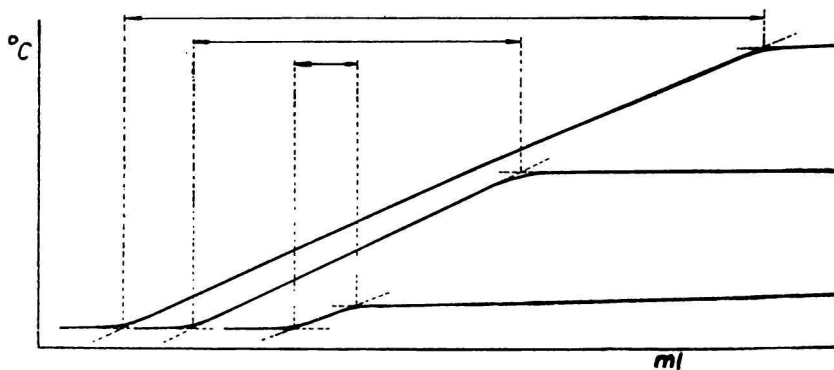
Obr. 5. Titráčná krivka 0,1, 0,05 a 0,01 N-NaOH s 1 N-HCl.



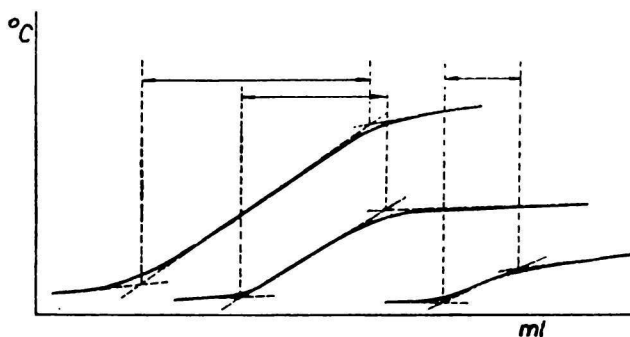
Obr. 6. Titráčná krivka 0,1, 0,05 a 0,01 N- CH_3COOH s 0,2 N-NaOH.

ale možno ju zvyšovať použitím viacerých termočlánkov zapojených do série. Termometrická titrácia je vhodná na stanovenia v silno zafarbených alebo zakalených prostrediach, ďalej v prostrediach nevodných a v suspenziách. Automatické zariadenie vylučuje subjektívne chyby.

Navrhnutým zariadením sa zvýšila presnosť a medza postrehu tejto analytickej metódy a podstatne sa skrátilo trvanie titrácie. Jedno stanovenie netrvá dlhšie ako 15 minút. Na aplikáciách pre technické rozbory a pre sledovanie kinetiky reakcií sa pracuje.



Obr. 7. Titrčná krivka 0,1, 0,05 a 0,01 N-AgNO₃ s 1 N-HCl.



Obr. 8. Titrčná krivka 0,015, 0,01 a 0,005 N-As₂O₃ (JCl) s 0,1 N-KMnO₄.

Súhrn

Autori vypracovali spôsob termometrickej titrácie s automatickým pridávaním odmerného činidla a s automatickou registráciou titračných kriviek za použitia ľahko dostupných laboratórnych prístrojov. V práci sa opisuje meracie zariadenie a uvádzajú sa príklady stanovení. Teplota sa meria Cu-konstantánovým termočlánkom zapojeným na zrkadlový galvanometer a krivka sa registruje na bubne polarografického prístroja. Za použitia jedného termočlánku možno zachytiť ešte koncentráciu 0,002 N.

Došlo do redakcie 17. II. 1955