

POUŽITIE GRAFITOVEJ ELEKTRÓDY NA INDIKÁCIU PRI NEUTRALIZAČNÝCH POTENCIOMETRICKÝCH TITRÁCIÁCH

JURAJ BERČÍK

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Grafitovú elektródu použili už r. 1923, ako aj v ďalších rokoch viacerí autori v tzv. bimetalických systémoch, v ktorých grafitová elektróda vystupuje prevažne ako referentná elektróda. Boli to najmä P. A. Meulen a F. Wilcoxon [1], J. C. Brünnich [2], H. C. Parker [3] a hlavne L. Kahlenberg [4—6], ktorý so svojimi spolupracovníkmi zostavil tabuľku rozličných elektród podľa veľkosti potenciálovej zmeny v ekvivalentovom bode. Kombináciou elektród jednotlivých skupín sa získajú najvýhodnejšie bimetalické páry elektród. Grafit podľa tejto tabuľky vykazuje len veľmi malú zmenu potenciálu a má teda charakter referentnej elektródy. V novších prácach skúmal možnosti použitia grafitu v bimetalických systémoch S. A. Tichonov [7] a V. Novák [8], ktorý získal prakticky použiteľné titračné systémy až v spojení s kovovými elektródami. Grafit teda vystupoval opäť ako referentná elektróda. Použitie grafitovej elektródy ako referentnej elektródy v polarografii študoval L. Jenšovský [9]. Zistil, že potenciály uhlíkových elektród sa ustalujú veľmi pomaly, závisia od pH, sú ťažko reprodukovateľné a značne závisia od povrchovej úpravy elektródy.

Vo všetkých predchádzajúcich prácach sa grafit používal bez akýchkoľvek úprav. Jeho použitie sa obmedzovalo len na bimetalické systémy, v ktorých vystupoval vo funkcii referentnej elektródy. Elektromotorická sila sa merala bez časovej závislosti a teda s dostatočným ustálením potenciálu. Preto i získané závislosti sú typické pre nezmáčanú grafitovú elektródu, pri ktorej sa ešte nevytvorili fyzikálno-chemické predpoklady na indikáciu pH. V tejto práci sa sledoval vplyv zmáčania vo vodnom prostredí, ako aj v oxydačnom prostredí manganistanu draselného na charakter elektródy pri neutralizačných titráciách. Tak isto sa študovala elektróda impregnovaná parafínom a cerezínom. Voskom impregnovanú elektródu použili S. Lord a L. B. Rogers [10], ako aj V. F. Gaylor, A. L. Conrad a J. H. Landerl [11] namiesto kvapkovej elektródy v polarografii. Impregnáciou grafitových elektród sa zabránilo nasiaknutiu elektródy roztokom a vytvorili sa ľahké podmienky pre obnovenie čistého povrchu grafitu.

Experimentálna časť

Elektródy

Použilo sa šesť druhov uhlíkových elektród, z ktorých prvé tri boli realizované tvrdým uhlíkom s menším a vyšším obsahom popola a ďalšie tri prírodným grafitom a elektro-

grafitom domácej a zahraničnej výroby. Najlepšie sa osvedčil elektrografit domácej výroby (Elektrokarbon, Topoľčany, obch. zn. EK 25) s obsahom popola asi 0,03 % a s grafitačnou teplotou 2300 °C (špecifický odpor $\rho_{20^\circ\text{C}} = 22 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$). Všetky vzorky grafitu dodal výskumný ústav Elektrokarbon, Topoľčany.

Elektródy mali tvar hranolčekov o dĺžke 100 mm a priereze $8 \times 8 \text{ mm}$, ktorých jeden koniec bol opatrený medenou svorkou. Parafínom a cerezínom impregnované elektródy sa pripravili tak, že sa uhlíkové tyče najprv 2 hodiny predhrievali (150 °C), načo sa horúce ponorili do roztaveného impregnačného činidla, v ktorom sa nechali 2 hodiny pri 100 °C. Potom sa impregnovaná elektróda vybrala a nechala sa pri teplote miestnosti vytvrdnúť. Ešte pred úplným vytvrdnutím sa steny elektródy natreli asi 1–2 mm vrstvou roztaveného parafínu (resp. cerezínu). Spodná plocha elektródy sa nakoniec pomocou jemného šmirglového papiera očistila, čím sa odkryl aktívny povrch uhlíka a elektróda sa dala upotrebiť na titrácie. Použitý parafín mal b. t. 50–52 °C (Lachema), biely cerezín b. t. asi 75–80 °C (Lachema). Ako vzťažná elektróda slúžila nasýtená kalomelová elektróda, spojená s titrovaným roztokom solným mostíkom s nasýteným roztokom KNO_3 . Pri titrácii kyseliny fluorovodíkovej sa používal solný mostík z polyetylénu. Polarita uhlíkovej elektródy vzhľadom na kalomelovú elektródu bola vo väčšine prípadov kladná. V priebehu všetkých meraní sa roztok stále miešal.

Roztoky a chemikálie

Všetky roztoky použité pri titráciách sa pripravili z chemikálií o čistote „pro analysi“. Bezuhlíčitánový 0,1 N hydroxyd sodný sa pripravil prídavkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Malý nadbytok hydroxydu vápenatého v roztoku pri titrácii nebol na závalu (i v prípade, keď vznikala zrazenina, ako napr. pri titrácii kyseliny oxalovej). Roztok sa prechovával v poparafinovanej zásobnej fľaške s násoskovým plnením byrety za neprístupu vzdušného CO_2 . Štandardizoval sa na prekryštalovanú kyselinu oxalovú, ktorej dihydrát sa sušil nad kyselinou sírovou o hustote 1,576. Pri registračnej metóde sa používal 0,1 N-NaOH obsahujúci uhlíčitany. Jeho celková alkalita sa stanovila titráciou na metyloranž. Roztoky 0,1 N kyseliny soľnej, dusičnej, chloristej, octovej a vinnej sa štandardizovali za použitia bezuhlíčitánového lúhu na fenolftaleín. Roztok 0,1 N- H_2SO_4 sa štandardizoval gravimetricky zrážaním ako síran bárnatý. Keďže obchodná kyselina fosforečná obsahuje alkálie, roztok 0,1 N- H_3PO_4 sa pripravil rozpustením kyslíčnika fosforečného (p. a.) v redestilovanej vode a povarením, aby kyselina metafosforečná prešla na kyselinu ortofosforečnú. Štandardizoval sa gravimetricky zrážaním ako fosforečnan horečnat-amónny.

Roztok 0,1 N- H_2CrO_4 sa pripravil z kyslíčnika chrómového, roztok kyseliny siričitej zavádzaním SO_2 z bomby do redestilovanej vyvarenej vody a vhodným zriedením. Obidva roztoky sa štandardizovali jodometricky. Roztok 0,1 N hydrazínu sa štandardizoval titračne bezuhlíčitánovým lúhom na metylčerveň. 0,1 N kyselina fluorovodíková sa prechovávala a titrovala v polyetylénových nádobách, odmeriavala sa vážením a štandardizovala sa na fenolftaleín, ako aj potenciometrickou indikáciou na Au—chinhydrónovú elektródu podľa [12]. Použitý roztok manganistanu draselného bol približne 0,2 M. Jeho alkalita sa skúmala potenciometrickou titráciou a bola zanedbateľná.

Aparatúra

Na sledovanie priebehu titračných kriviek za rôznych podmienok, ako aj za účelom sledovania reprodukovateľnosti sa používala registračná časť polarografu. Pri sledovaní funkcie $E = f(V)$, kde E je elektromotorická sila a V je objem pridaného titračného

čínidla, meraný článok sa zapojil cez sériový odpor $R_s = 2 \text{ M}\Omega$ a reduktor citlivosti (v ďalšom citl.) na zrkadlový galvanometer. Aby sa inflexný bod určil čo najpresnejšie, priebeh registrovanej závislosti sa zderivoval pomocou RC -obvodu v zapojení podľa P. Delahaya [13]. Vysoká citlivosť zrkadlového galvanometra a malý odpor meraného článku umožnili použiť kapacitu $12 \mu\text{F}$ (keramický kondenzátor), čím časová konštanta RC nadobudla nepatrnú hodnotu. Konštantná rýchlosť pridávania titračného čínidla sa dosiahla pomocou Mariottovej fľaše s konštantnou výškou hladiny [14]. Aby rýchlosť prítoku titračného čínidla nebola citlivá na malé zmeny výšky hladiny, zapojila sa do obvodu kapilára, ktorej vodný plášť sa temperoval pomocou ultratermostatu. Veľkou výškou rezervoára a konštantnou teplotou kapiláry sa dosiahla konštantná reprodukovateľná rýchlosť prítoku titračného čínidla.

Na priame meranie elektromotorickej sily článku sa používal ionoskop (Laboratorní potřeby, n. p., Praha). Všetky merania a titrácie sa urobili za neprerušeného miešania roztoku. Pipety, ako aj byreta použité pri priamej titrácii boli prvej triedy a kalibrovali sa.

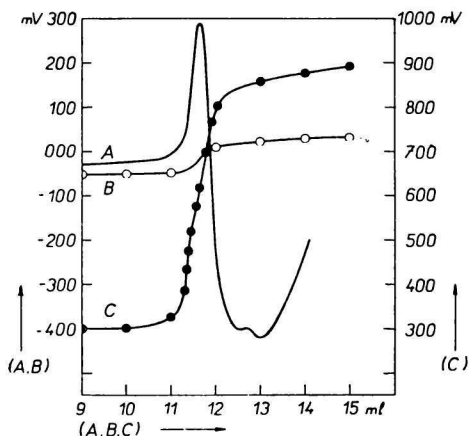
Vyhodnotenie titračných kriviek

Titračné zariadenie použité pri registračnej metóde sa kalibrovalo roztokmi o známej koncentrácii. Keďže sa pri tomto spôsobe titrácie uplatňuje tzv. „oneskorenie z “ elektródy ako následok časového ustáľovania potenciálu, bolo pri výpočte potrebné zaviesť na toto oneskorenie korekciu. Graficky znázornená závislosť vzdialenosti l (t. j. dĺžka čiary od abscisy, ktorá označuje začiatok titrácie po maximum derivačnej závislosti) od množstva V (pipetovaný objem) titrovanej látky je teda priamka výtínajúca na osi poradnic úsek z . Hodnota z , ako aj smernica priamky sa vypočítala metódou najmenších štvorcov z viacerých kalibračných meraní s rôznymi množstvami titrovanej látky. Smernica tejto priamky charakterizuje dĺžku (cm) pripadajúcu na objem 1 ml titrovanej látky. Oneskorenie závisí okrem koncentrácie titračného čínidla aj od rýchlosti prítoku titračného čínidla. Aby boli výsledky správne, treba pri registračnej metóde zachovávať rovnaké titračné podmienky. Poloha inflexného bodu pri nezderivovaných krivkách sa určovala metódou podľa [15]. Titračné krivky získané priamym meraním EMS (ionoskopom) sa vyhodnotili počítaním maximálnej hodnoty smernice. V prípadoch, keď sa čínidlo pridávalo v 0,5 ml zlomkoch, vyhodnocovalo sa metódou podľa F. L. Hahna [16].

Výsledky

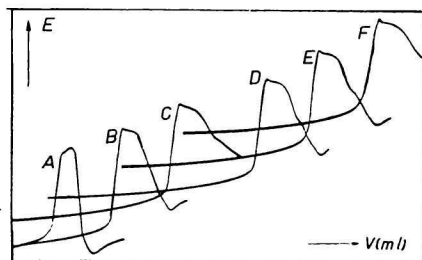
Zistilo sa, že charakter uhlíkovej elektródy suchej a zmáčanej je rozdielny. Na sledovanie vplyvov zmáčania sa použila registračná metóda, pretože umožňuje sledovať i prechodné javy vznikajúce pri prechode z alkalickéj do kyslej oblasti. Priebeh neutralizačnej titrácie za použitia indikačnej elektródy z tvrdého uhlíka, ktorý ešte nebol zmáčaný, vykazuje pri registračnej metóde maximum a minimum (obr. 1, krivka A). Pri tej istej titrácii priamym meraním EMS (ionoskopom) a s dostatočným ustálením potenciálov (t. j. bez automatickej registrácie) je celková zmena potenciálu indikačnej uhlíkovej elektródy len asi 70 mV (obr. 1, krivka B). Pri registračnej metóde, keď sa titračné čínidlo pridáva konštantnou rýchlosťou (dostatočne veľkou — asi 0,08 ml/sek.), sleduje sa súčasne časová zmena potenciálu indikačnej elektródy, čím je umožnené sledovať prechodný jav vznikajúci pri prechode z alkalickéj do kyslej oblasti titračnej krivky. Zistilo sa, že tento prechodný jav nie je reprodukovateľný, ale sa v priebehu niekoľkých za sebou vykonaných titrácií mení. Na obr. 2 je zachytený prechodný jav, vznikajúci na grafitovej indikačnej elektróde (prírodný grafit) pri titrácii 1 N -NaOH s 1 N -HCl.

Zatiaľ čo pri prvej titrácii (A) je prechodný jav vyvinutý najlepšie, pri ďalších titráciách sa oblasť za ekvivalentovým bodom postupne vyrovnáva. Oveľa markantnejšie sa tento vplyv prejaví pri dlhšom zmáčaní indikačnej elektródy. Na obr. 3 je znázornený priebeh prechodných javov na elektrografite domácej výroby po 0, 1, 2, 9, 16 dňovom zmáčaní v destilovanej vode. Po 16 dňovom zmáčaní uvedenej elektródy je krivka zhodná s normálnym priebehom titračnej krivky. Charakter uhlíkovej elektródy sa teda v styku s roztokom, ako aj zmáčaním mení. Vplyv zmáčania sa sledoval pri šiestich druhoch uhlíka, začínajúce tvrdým uhlíkom a končiac elektrografitom domácej výroby. Priebeh prechod-



Obr. 1. Titrčné krivky 0,1 N-NaOH s 0,1 N-H₂SO₄ za použitia indikačnej elektródy z tvrdého uhlíka.

- Prechodný jav pri titrácii registračnou metódou (krivka A).
- Krivka získaná s dostatočným ustáleným potenciálom (krivka B).
- Krivka získaná titráciou za prítomnosti KMnO₄ (10⁻⁴ M); (krivka C).



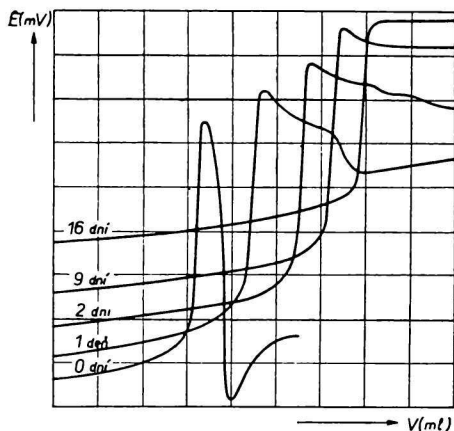
Obr. 2. Sledovanie prechodného javu na elektróde z grafitu pri titrácii 1 N-NaOH s 1 N-HCl. Titrovalo sa 6 krát za sebou (A—F).

ných javov je pri všetkých uhlíkoch podobný ako na obr. 3 s tým rozdielom, že čím vyšší je grafitizačný stupeň, tým kratšia doba zmáčania sa vyžaduje na dosiahnutie normálneho priebehu titračnej krivky. Elektrografit EK 25 (Elektrografit, Topoľčany) vykazuje bez zmáčania už pri prvej titrácii malú odchýlku od normálneho priebehu. Preto sa pri ďalších titráciách používala najmä táto elektróda.

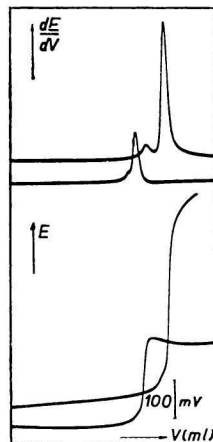
Zistilo sa, že optimálne podmienky pri neutralizačných titráciách sa dosiahnu v prítomnosti manganistanu draselného, resp. uvedením elektródy do styku s alkalickým roztokom KMnO₄. Na obr. 4 je znázornený priebeh titrácie 0,1 N-HCl bez prídania KMnO₄ a v prítomnosti KMnO₄. V dolnej časti obr. 4 je zaregistrovaná závislosť elektromotorickej sily E od množstva titračného činidla, v hornej časti závislosť $\frac{dE}{dV}$ od množstva

titračného činidla. Ako vidieť, hodnota $\frac{dE}{dV}$ v ekvivalentovom bode vzrástla za prítomnosti KMnO₄ takmer trojnásobne. Podobne na obr. 1 (krivka B a krivka C) pozorovať, že v prítomnosti KMnO₄ sa potenciál uhlíka stane pozitívnejší, takže celá titračná krivka sa ku kladným hodnotám posúva približne o hodnotu 300—400 mV. Zatiaľ čo pri titrácii

s ustálením potenciálu (obr. 1, krivka *B*) celková zmena EMS je približne 70 mV, pri titrácii za prítomnosti KMnO_4 celková zmena je až 600 mV, teda takmer 10 krát väčšia. Optimálna koncentrácia manganistanu draselného pri titráciách sa zistila meraním výšky



Obr. 3. Vplyv zmáčania na prechodný jav pri titrácii 0,1 N-NaOH s 0,1 N-HCl s indikačnou elektródou z elektrografitu. Elektróda sa máčala 0, 1, 2, 9, 16 dní v destilovanej vode.



Obr. 4.

a) Vplyv KMnO_4 na priebeh titračných kriviek pri titrácii 5 ml 0,1 N-NaOH + + 150 ml H_2O s 0,1 N-HCl s indikačnou elektródou z elektrografitu EK 25 (Elektrokarbon, Topoľčany).

1. bez prídania KMnO_4 , 2. v prítomnosti KMnO_4 (10^{-4} M).

b) Tie isté titrácie uskutočnené derivačnou metódou. $C = 12 \mu\text{F}$; citl. 1 : 3.

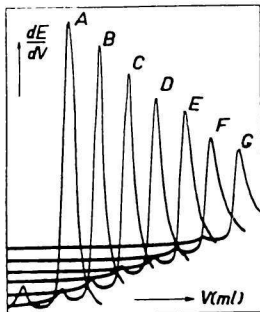
maxima derivačnej závislosti pri rôznych koncentráciách KMnO_4 , ako aj sledovaním potenciálu elektródy pri rôznom pH v závislosti od koncentrácie KMnO_4 .^{*} So stúpajúcou koncentráciou KMnO_4 sa potenciál uhlíkovej elektródy stáva pozitívnejším a rýchlosť ustaľovania potenciálu sa zvyšuje. Pri potenciometrických titráciách úplne stačí prídanie 0,1—0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 na 100 ml celkového objemu (t. j. ca 10^{-4} M- KMnO_4). Vplyv manganistanu sa pri elektróde prejavuje i po dlhšom čase. Na obr. 5 sú znázornené titrácie so zmáčanou grafitovou indikačnou elektródou, ktorá sa použila pri titrácii v prostredí KMnO_4 . Elektróda sa po skončení titrácie opláchla a ponorila do destilovanej vody. Po 24 hodinách sa s elektródou urobila séria titrácií bez prídania KMnO_4 . Pri prvej titrácii je maximum derivačnej závislosti najväčšie, kým pri ďalších titráciách klesá. Elektróda aktivovaná manganistanom si teda zachováva svoje vlastnosti i pri niekoľkých nasledujúcich titráciách. Toto možno využiť na titračné stanovenie v prítomnosti látok, ktoré by sa manganistanom oxydovali (napr. kyselina oxalová, kyselina siričitá, hydrazín a pod.). Za tým účelom sa zisťovalo pre aktiváciu elektródy najvhodnejšie prostredie manganistanu (t. j. kyslé, neutrálne, resp. zásadité). Najlepšie výsledky sa dosiahli ponorením uhlíkovej elektródy do prostredia 0,5 M- KMnO_4 a 0,5 M-NaOH (asi 5 minút), načo sa elektróda opláchla a použila na titráciu. Aktivácia elektród pôsobením KMnO_4 nastáva pritom pri všetkých druhoch uhlíka bez ohľadu na ich grafitizačný stupeň. Treba

* Bližšie sa rozvedie v ďalšom oznámení.

uviesť, že sa študovala aj závislosť potenciálu uhlíkovej elektródy od pH. Potenciál uhlíkovej elektródy nezmáčanej a „neoxydovanej“ závisí od rozličných faktorov, ako je opláchnutie elektródy vodou, očistenie povrchu elektródy šmirglom, miešanie roztoku atď. Hodnoty potenciálov s takouto elektródou nie sú reprodukovateľné. Predbežne možno uviesť výsledky dosiahnuté s elektródou v prostredí $12 \cdot 10^{-4}$ M-KMnO₄. Namieraná smernica v oblasti 2—11 pH má hodnotu 74 mV/pH pri 20 °C.

Chovanie uhlíkových elektród pri neutralizačných titráciách sa sledovalo v prítomnosti aj iných oxidačných látok, ako je napríklad H₂O₂, KBrO₃, K₂CrO₄, KNO₃ a NaClO. Zvýšením potenciálového skoku v ekvivalentovom bode sa prejavil chlórnan sodný. Zvýšenie potenciálového skoku nastalo i v prítomnosti chinónov (*p*-chinón, hydrochinón, chinhydrón a pyrokatehín), metylalkoholu a etylalkoholu. Toto zvýšenie ani v jednom prípade nedosahuje hodnoty získané za použitia manganistanu.

Z rozličných solí sa sledoval vplyv Na₂SO₄, KCl, KBr, KJ, KClO₃, MnCl₂, BaCl₂, CaCl₂ a SrSO₄, ktoré sa pridávali do titračného prostredia v množ-

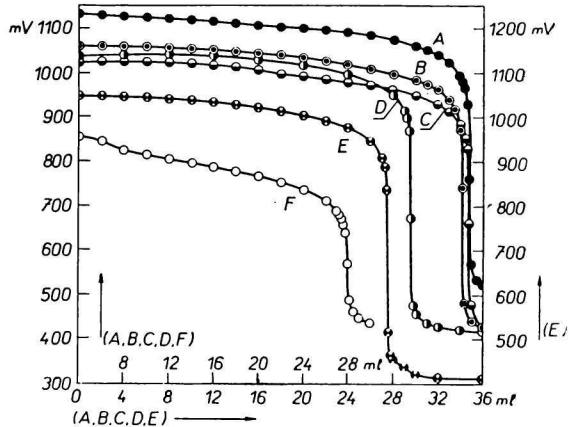


Obr. 5. Vplyv manganistanu sa uplätňuje i po niekoľkých titráciách. Titrácia 10 ml 0,1 N-NaOH + 150 ml H₂O s 0,1 N-HCl; C = 12 μF; citl. 1 : 1.

stve 100—200 mg na 100 ml roztoku. Ani v jednom prípade nenastali podstatné zmeny priebehu titračnej krivky.

Z alkalimetrických titrácií sa uskutočnila titrácia kyseliny sírovej, chlorovodíkovej, dusičnej, chloristej, octovej, vínnej, oxalovej, siričitej, fosforečnej, chrómovej, zmesi kyselín, ako aj ich zmesi s oxidačnými látkami.

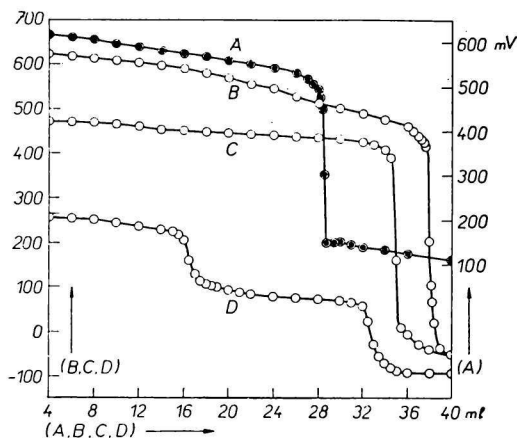
Elektróda sa s výhodou aplikovala pri stanovení kyseliny fluorovodíkovej, a to obzvlášť v prítomnosti oxidačných látok, keď žiadna iná elektróda, vrátane sklenej, nedá sa



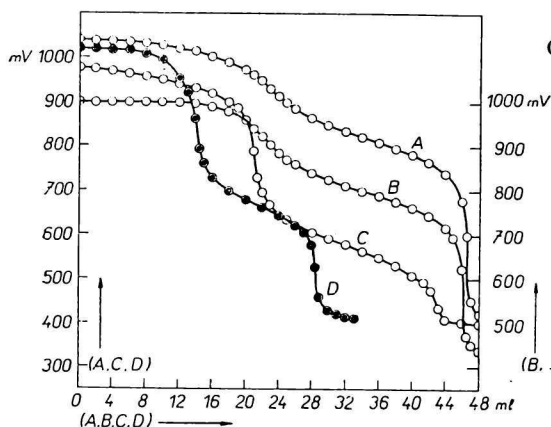
Obr. 6. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou.

- 30,00 ml 0,12310 N-H₂SO₄ + 10 ml 0,2 M-KMnO₄ + 60 ml H₂O (krivka A).
 - 30,00 ml 0,12061 N-HCl + 0,2 ml 0,2 M-KMnO₄ + 70 ml H₂O (krivka B).
 - 30,00 ml 0,12310 N-H₂SO₄ + 0,2 ml 0,2 M-KMnO₄ + 70 ml H₂O (krivka C).
 - 30,00 ml 0,10474 N-HNO₃ + 0,2 ml 0,2 M-KMnO₄ + 70 ml H₂O (krivka D).
 - 30,00 ml 0,09733 N-HClO₄ + 0,2 ml 0,2 M-KMnO₄ + 70 ml H₂O (krivka E).
 - 30,00 ml 0,09892 N-CH₃COOH + 0,2 ml 0,2 M-KMnO₄ + 70 ml H₂O (krivka F).
- Titrovalo sa s 0,10579 N-NaOH (bezhličitanový).

použiť. Z acidimetrických titrácií sa vykonala titrácia hydroxydu sodného, uhličitanu sodného, hydrazínu, ako aj hydroxydu sodného za prítomnosti veľkého nadbytku KMnO_4 , KBrO_3 , K_2CrO_4 a H_2O_2 . Všetky uvedené titrácie sa urobili normálnou metódou, merania EMS ionoskopom s grafitovou elektródou EK 25 impregnovanou parafínom. Pri väčšine titrácií sa do roztoku pridával manganistan draselný tak, aby jeho koncentrácia bola asi 10^{-4} M. Potenciál sa pred začatím titrácie uštaloval 10—15 minút, v priebehu titrácie 1—2



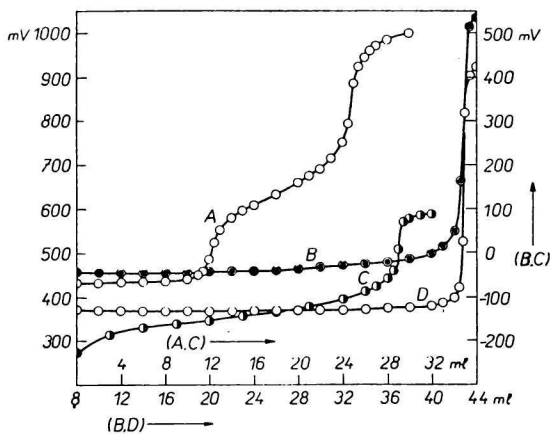
Obr. 7. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou.
 a) 30,00 ml 0,10068 N- $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2 \cdot (\text{COOH})_2$ + 70 ml H_2O (krivka A).
 b) 40,06 ml 0,1000 N- $(\text{COOH})_2$ (252,55 mg) + 70 ml H_2O (krivka B).
 c) 30,00 ml 0,12310 N- H_2SO_4 + 70 ml H_2O (krivka C).
 d) 30,00 ml 0,1186 N- H_2SO_3 + 70 ml H_2O ; atmosféra dusíka (krivka D).
 Titrovalo sa s 0,10579 N-NaOH (bezuhličitanový).



Obr. 8. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou.
 a) 20,00 ml 0,12310 N- H_2SO_4 + 25 ml 0,09892 N- CH_3COOH + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 + 60 ml H_2O (krivka A).
 b) 20,00 ml 0,12061 N- HCl + 25,00 ml 0,09892 N- CH_3COOH + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 + 60 ml H_2O (krivka B).
 c) 25,00 ml 0,08891 M- H_3PO_4 + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 + 80 ml H_2O (krivka C).
 d) 30,00 ml 0,10021 N- H_2CrO_4 + 0,2 M- KMnO_4 + 70 ml H_2O (krivka D).
 Titrovalo sa s 0,10579 N-NaOH (bezuhličitanový).

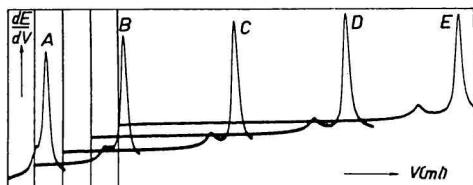
minúty a v okolí ekvivalentového bodu 3—4 minúty. Pri titrácii za prítomnosti látok, ktoré by sa manganistanom redukovali, elektróda s čerstvo ošmirglovaným povrchom sa aktivovala ponorením na 5—10 minút do alkalickej zmesi KMnO_4 (0,5 M). Potenciál sa pred začatím titrácie uštaloval 20—30 minút, v priebehu titrácie a v okolí ekvivalentového bodu rovnako ako za prítomnosti KMnO_4 . Výsledky týchto titrácií sú uvedené v tab. 1. Grafické znázornenie priebehu titračných kriviek je na obr. 6 až 9.

Za účelom sledovania reprodukovateľnosti vykonali sa mnohé titrácie registračnou metódou. Niektoré z týchto titrácií sú na obr. 10 až 13. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

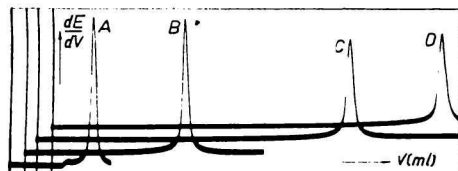


Obr. 9. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou.

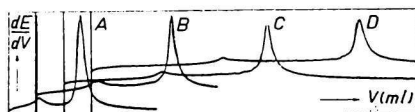
- a) 30,64 ml 0,1000 N- Na_2CO_3 (0,1624 g) + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 + 70 ml H_2O (krivka A).
 b) 50,00 ml 0,10579 N- NaOH + 50 ml H_2O ; atmosféra dusíka (krivka B).
 c) 30,00 ml 1,02976 N- N_2H_2 + 70 ml H_2O (krivka C).
 d) 50,00 ml 0,10579 N- NaOH + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 + 50 ml H_2O ; atmosféra dusíka (krivka D).
 Titrovalo sa s 0,12310 N- H_2SO_4 .



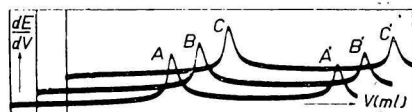
Obr. 10. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou, získané derivačnou registračnou metódou. Titrovalo sa 1,00 (A); 2,50 (B); 5,00 (C); 7,50 (D); 10,00 (E) ml 0,1000 N- NaOH s 0,1 N- HCl . Každý roztok sa zriedil na objem 150 ml + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 ; $C = 12 \mu\text{F}$; citl. 1 : 3.



Obr. 12. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou, získané derivačnou registračnou metódou. Titrovalo sa 5,00 (A); 10,00 (B); 20,00 (C); 25,00 (D) 0,8800 N- H_2SO_4 s 0,1 N- NaOH . Každý roztok sa zriedil na objem 150 ml + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 ; $C = 12 \mu\text{F}$; citl. 1 : 5.



Obr. 11. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou, získané derivačnou registračnou metódou. Titrovalo sa 2,50 (A); 5,00 (B); 7,50 (C); 10,00 (D) ml 0,1000 N- Na_2CO_3 s 0,1 N- HCl . Každý roztok sa zriedil na objem 150 ml + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 ; $C = 12 \mu\text{F}$; citl. 1 : 3.



Obr. 13. Potenciometrické titračné krivky s grafitovou indikačnou elektródou, získané derivačnou registračnou metódou. Titrovalo sa 10,00 ml (A, B, C) 0,08891 M- H_3PO_4 s 0,1 N- NaOH . Každý roztok sa zriedil na objem 150 ml H_2O + 0,2 ml 0,2 M- KMnO_4 ; $C = 12 \mu\text{F}$; citl. 1 : 3.

Diskusia

Registračná metóda ukázala, že zmáčaním sa charakter uhlíkovej elektródy mení. Aktivácia uhlíkovej elektródy zmáčaním spočíva pravdepodobne

Tabuľka 1

Výsledky získané priamou metódou

0,1 N kyselina	Pridané ml	Zistené ml	Chyba %	Graf
H ₂ SO ₄	36,93	36,95	+0,05	1C
H ₂ SO ₄ + nadbytok KMnO ₄	36,93	36,96	+0,08	1A
H ₂ SO ₄ bez KMnO ₄	36,93	36,92	-0,03	2C
HNO ₃	31,42	31,37	-0,16	1D
HClO ₄	29,20	29,18	-0,07	1E
HCl	36,18	36,21	+0,08	1B
HF	31,27	31,24	-0,10	—
CH ₃ COOH	29,68	29,66	-0,07	1F
C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COOH) ₂	30,20	30,23	+0,10	2A
(COOH) ₂	40,07	40,12	+0,12	2B
H ₂ SO ₃ , 2. skok	35,60	34,70	-2,5	2D
H ₃ PO ₄ , 1. skok	22,23	22,32	+0,40	3C
H ₃ PO ₄ , 2. skok	44,46	45,56	+2,4	3C
H ₂ CrO ₄ , 1. skok	15,03	15,07	+0,27	3D
H ₂ CrO ₄ , 2. skok	30,06	30,15	+0,30	3D
zmes { H ₂ SO ₄	24,62	24,49	-0,54	3A
{ CH ₃ COOH	24,73	24,79	+0,26	3A
celková acidita	49,35	49,28	-0,14	3A
zmes { HCl	24,12	24,25	+0,53	3B
{ CH ₃ COOH	24,73	24,64	-0,36	3B
celková acidita	48,85	48,89	+0,09	3B
0,1 N hydroxyd				
Na ₂ CO ₃ , 1. skok	15,32	15,14	-1,2	4A
Na ₂ CO ₃ , 2. skok	30,64	30,50	-0,45	4A
NaOH	52,90	52,85	-0,1	4D
NaOH bez KMnO	52,90	52,93	+0,06	4B
N ₂ H ₂	30,89	30,72	-0,56	4C

v tvorbe skupín OH z kysličníkovej vrstvy vzniknutej chemisorpciou kyslíka na okrajových zónach grafitu [17]. Podľa H. J. Bulla, M. H. Halla a W. E. Garnera [18] v dôsledku malej aktivačnej energie sa kyslík chemisorbuje na uhlíkový prášok pri teplote miestnosti už priebehom 10—13 sekúnd. Kyslík sa na okrajových atónoch bazálnych plôch atómove adsorbuje až do nasýtenia kryštalitových okrajových zón skupinami CO. Pri okrajových skupinách CO sa predpokladá mezoméria medzi dvoma štruktúrami, z ktorých jedna je chinoidná [19].

Vo vodnom prostredí sa hydrolytickým pôsobením vody na povrchu uhlíka vytvára vrstva obsahujúca ióny H⁺, prípadne ióny OH⁻, čím potom možno ľahko vysvetliť závislosť potenciálu zmáčaného grafitu od koncentrácie vodíkových iónov.

Tabuľka 2

Výsledky získané registračnou metódou

0,1 N roztok	Dĺžka čiary <i>l</i> (cm)	Pridané (ml)	Zistené <i>V</i> (ml)	Chyba %	Graf	Poznámka	
NaOH	1,50	1,00	0,998	-0,20	10A	$V = 0,7482$ ($l - 0,166$)	
	3,53	2,50	2,517	+0,68	10B		
	6,83	5,00	4,986	-0,28	10C		
	10,17	7,50	7,486	-0,21	10D		
	13,55	10,00	10,014	-0,14	10E		
Na ₂ CO ₃ (2. skok)	2,85	2,50	2,510	+0,40	11A	$V = 0,9652$ ($l - 0,250$)	
	5,40	5,00	4,973	-0,54	11B		
	8,05	7,50	7,530	+0,40	11C		
	10,60	10,00	9,994	-0,06	11D		
H ₂ SO ₄	3,29	4,44	4,438	-0,05	12A	$V = 1,4335$ ($l - 0,194$)	
	6,39	8,88	8,882	+0,03	12B		
	12,58	17,76	17,755	-0,03	12C		
	15,68	22,20	22,199	0,00	12D		
H ₃ PO ₄ (1. skok)	6,32	8,89	8,928	+0,50	13A	$V = 1,4574$ ($l - 0,194$)	
	6,35	8,89	8,970	+1,00	13B		
	6,33	8,89	8,942	+0,58	13C		
	(2. skok)	12,79	17,78	18,348	+3,20		13A
		12,80	17,78	18,372	+3,30		13B
		12,80	17,78	18,372	+3,30		13C

Po chemickej stránke, ako je známe, grafitický uhlík je veľmi stály. Iba pôsobením koncentrovaných roztokov niektorých látok sa oxyduje [20—24].

Alkalickým roztokom manganistanu draselného sa grafit oxyduje na kyselinu melitovú. Podobne sa oxyduje pôsobením alkalického roztoku chlorečnanu sodného [22]. Je pravdepodobné, že i pri uvedených neutralizačných titráciách sa uplatňuje oxydačný účinok manganistanu na grafitovú elektródu, hoci jeho koncentrácia je veľmi malá (10^{-4} M). Tvorba adsorpčnej elektródy grafit—MnO₂ nie je pravdepodobná v dôsledku možnosti titrácie za prítomnosti látok (HCl, kyselina oxalová atď.), s ktorými kyslíčnik manganičitý reaguje. Okrem toho oxydačné účinky sa uplatňujú i v prítomnosti chlórnanu sodného. Najpravdepodobnejšie vysvetlenie možno hľadať v oxydačných účinkoch manganistanu, ktoré vedú k oxydácii povrchových skupín OH aromatických jadier na chinoidné jadrá. Na chinoidný charakter oxydačných produktov živočného uhlia poukázali H. C. Howard [25], C. R. Kinney a D. L. Love [26], ktorí sledovali polarografický charakter niekoľkých frakcií humínových kyselín z uhlia, oxydovaných kyselinou dusičnou. Možno teda predpokladať, že hydrolytickým pôsobením vody, ako aj oxydačným pôsobením manganistanu draselného vytvára sa na povrchu grafitu organický redoxný systém, ktorého oxydovaná forma má bázičnú skupinu, čím vzniká závislosť redoxného

potenciálu od pH. Pokles maxim na obr. 5 možno vysvetliť rozpustnosťou tohto redoxného systému v priebehu niekoľkých titrácií. V tab. 1 vidieť, že presnosť je rovnaká, prípadne i lepšia než pri vizuálnych titračných metódach. Väčšia relatívna chyba pri titrácii kyseliny siričitej je zapríčinená jej prechavosťou. Pri titrácii kyseliny fosforečnej je druhý potenciálový skok vzhľadom na prvý v dôsledku hydrolyzy oneskorený o 3 %, na čo poukázali už C. E. Davis, E. T. Oakes a H. M. Salisbury [27] pri titrácii kyseliny fosforečnej za použitia vodíkovej elektródy. Z porovnania titračných grafov pre kyselinu sírovú (obr. 6, krivka *A*, krivka *C* a obr. 7, krivka *C*), resp. pre hydroxyd sodný (obr. 9, krivka *B* a krivka *D*) vidieť, že v prítomnosti manganistanu je potenciál uhlíkovej elektródy pozitívnejší a celá titračná krivka je posunutá k pozitívnejším hodnotám. Celková zmena elektromotorickej sily je však prakticky rovnaká. Presnosť pri registračnej metóde je oniečo menšia, i keď odčítanie z derivačných kriviek je veľmi jednoduché a presné. Pri použití polarografického registračného zariadenia (1 ot./10 min.), pri rýchlosti prítoku titračného činidla 0,8 ml/sek. a za predpokladu, že koncentrácia titrovaného roztoku a titračného činidla je rovnaká, zodpovedá 0,03 cm na grafe 0,05 ml titrovaného roztoku. Presnosť, s akou sa touto metódou titruje, je teda približne $\pm 0,05$ ml. Dva potenciálové skoky pri titrácii hydroxydu sodného (obr. 10, krivka *A—E*) sú zapríčinené prítomnosťou uhličitanov. V dôsledku časového oneskorenia potenciálu sa táto metóda komplikuje (prácnosť výpočtov), avšak je vhodná pre sériové stanovenie.

Záver

Dosiahnuté výsledky ukazujú, že grafitovú elektródu možno použiť ako indikačnú elektródu na neutralizačné titrácie, a to obzvlášť za prítomnosti silných oxydačných látok, keď iné elektródy, okrem sklenej, nemožno použiť. Oproti tejto má grafit výhodu malého vnútorného odporu, takže elektromotocrickú silu možno merať bežnými výchylkovými prístrojmi, čo je výhodné najmä v prípade derivačnej metódy. Zmena potenciálu je väčšia než pri vodíkovej elektróde.

Ďakujem prof. inž. D. Prístavkovi za záujem a pozorné sledovanie tejto práce. Inž. G. Štrbavému z Výskumného ústavu Kablo, Topoľčany ďakujem za ochotné poskytnutie vzoriek uhlíkového materiálu.

Súhrn

Študovalo sa chovanie grafitovej elektródy pri neutralizačných titráciách vo vodnom prostredí, a to najmä za prítomnosti látok so silnými oxydačnými vlastnosťami. Na rozdiel od prác, v ktorých sa grafit používal vo funkcii referentnej elektródy, použila sa grafitová elektróda grafit—nasýtená kalomelová

elektróda na indikáciu priebehu titračnej krivky. Grafitová elektróda, aktivovaná zmáčaním vo vodnom, resp. oxydačnom prostredí manganistanu draselného, nadobúda lineárnu závislosť potenciálu od koncentrácie vodíkových iónov. Výhoda malého vnútorného odporu meracieho článku, robustnosť elektródy, ako aj odolnosť voči oxydačným a redukčným látkam umožňuje použiť elektródu i za nepriaznivých podmienok.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФИТОВОГО ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ АЦИДИМЕТРИЧЕСКО-АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

ЮРАЙ БЕРЧИК

Кафедра аналитической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Исследовалось применение графитового индикаторного электрода при ацидиметрических и алкалиметрических титрованиях в водной среде, именно в присутствии веществ, обладающих сильным окислительным действием. Активации электрода достигается намачиванием в водной или-же окислительной среде перманганата калия. Электрод после активации отличается линейной зависимостью потенциала от рН. Преимущества электрода, именно малое внутреннее сопротивление, механическая прочность, устойчивость при действии окислителей и восстановителей, позволяют применять его в таких средах, где другие электроды неприменимы.

Поступило в редакцию 19. 12. 1959 г.

ANWENDUNG DER GRAPHITELEKTRODE ZUR INDIKATION BEI ACIDI-ALKALIMETRISCHEN POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONEN

JURAJ BERČÍK

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde das Benehmen der Graphitelektrode bei acidi-alkalimetrischen Titrationsen in wässrigem Medium studiert, u. zw. besonders in Gegenwart von Stoffen mit stark oxydierenden Eigenschaften. Zum Unterschied von Arbeiten, in welchen Graphit in der Funktion einer Bezugs elektrode benützt wurde, wurde die Graphitelektrode mit gesättigter Kalomelbezugselektrode zur Indikation des Titrationskurvenverlaufes gebraucht. Die Graphitelektrode, aktiviert durch Benetzen in wässrigem, resp. oxydierendem Medium von Kaliumpermanganat, erreicht eine lineare Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration. Der Vorteil des kleinen inneren Wider-

standes des Messelements, die Robustheit der Elektrode, ebenso auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber oxydierenden und reduzierenden Stoffen ermöglichen die Verwendung der Elektrode auch bei ungünstigen Bedingungen.

In die Redaktion eingelangt den 19. 12. 1959

LITERATÚRA

1. Meulen P. A., Wilcoxon F., *Ind. Eng. Chem.* 5, 62 (1923). — 2. Brünnich J. C., *Ind. Eng. Chem.* 7, 631 (1925). — 3. Parker H. C., *Ind. Eng. Chem.* 7, 737 (1925). — 4. Closs L. O., Kahlenberg L., *Trans. Electrochem. Soc.* 55, 251 (1928). — 5. Kahlenberg L., Krueger A. C., *Trans. Electrochem. Soc.* 56, 75 (1929). — 6. Holt M. L., Kahlenberg L., *Trans. Electrochem. Soc.* 57, 113 (1930). — 7. Tichonov S. A., *Zavodskaja lab.* 8, 1719 (1939). — 8. Novák V., *Chem. listy* 49, 934 (1955); 49, 848 (1955). — 9. Jenšovský L., *Chem. listy* 48, 1690 (1954). — 10. Lord S., Rogers L. B., *Anal. Chem.* 26, 284 (1954).

11. Gaylor V. F., Conrad A. L., Landerl J. H., *Anal. Chem.* 29, 224 (1958). — 12. *The Laboratory* 16, 138 (1947), Fisher Scientific Company. — 13. Delahay P., *Anal. Chem.* 20, 1212 (1948). — 14. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria*, Bratislava 1957, 262. — 15. Kohn R., Zitko V., *Chem. zvesti* 12, 291 (1958). — 16. Hahn F. L., *Fresenius Z. anal. Chem.* 163Bd, 169 (1958). — 17. Trapnell B. M. W., *Chemisorption*, London 1955, 96; ruský preklad, Moskva 1958. — 18. Bull H. J., Hall M. H., Garner W. E., *J. Chem. Soc.* 1931, 837. — 19. Wicke E., *Z. Elektrochem.* 56, 414 (1952). — 20. Thiele H., *Kolloid-Z.* 80, 1 (1937).

21. Hummers W. S., Offerman R. E., *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339 (1958). — 22. Bartoli, Papasogli, *Gazz. chim. ital.* 14, 446 (1885). — 23. Bartoli, Papasogli, *Gazz. chim. ital.* 11, 468 (1882). — 24. Meyer H., *Monatsh.* 35, 163 (1915). — 25. Howard H. C., *Ind. Eng. Chem.* 44, 1083 (1952). — 26. Kinney C. R., Love D. L., *Anal. Chem.* 29, 1641 (1957). — 27. Davis C. E., Oakes E. T., Salisbury H. M., *Ind. Eng. Chem.* 15, 182 (1923).

Do redakcie došlo 19. 12. 1959

Adresa autora:

Inž. Juraj Berčík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.