

Použitie uhlíkových indikačných elektród pri neutralizačných potenciometrických titráciách (II) Grafitová elektróda v prostredí metyletylketónu

J. BERČÍK, M. ČAKRT, K. DERZSIOVÁ

*Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Sledovala sa vhodnosť použitia chemicky aktivovanej grafitovej elektródy na indikáciu pri potenciometrických titráciách v prostredí metyletylketónu. Použitie elektródy sa vyskúšalo na titráciách látok bázičných i kyslých, a to jednotlivo i v zmesiach.

O použití uhlíkových elektród na indikáciu pri neutralizačných potenciometrických titráciách vo vodnom prostredí sa referovalo v prácach [1, 2], v nevodnom prostredí bezvodnej kyseliny octovej v práci [3] a v prostredí etylénglykol—acetón v práci [4]. Grafit vo funkcii referentnej elektródy v bimetalických systémoch pri titráciách v prostredí acetónu i metyletylketónu sa použil v prácach [5, 6].

V prostredí metyletylketónu ako v aprotickom neutrálnom a diferencujúcom rozpúšťadle možno stanoviť látky kyslé i zásadité, ako sú napríklad amíny, fenoly, karboxylové kyseliny, soli organických kyselín, a to jednotlivo i vedľa seba [7—15]. Ako indikačná elektróda sa v týchto prácach používala sklená elektróda, prípadne i anodicky predoxidovaná platinová elektróda [7].

Experimentálna časť

Elektródy

Pri titracii sa používala grafitová indikačná elektróda EK 25, upravená a aktivovaná rovnako ako v práci [4]. Ako referentná elektróda slúžila vodná kalomelová elektróda, oddelená od meraného prostredia mostíkom s nasýteným roztokom LiCl v bezvodom metyletylketóne. Ako kontrolná indikačná elektróda sa použila vysokoohmová sklená elektróda (LP), máčaná v titračnom prostredí niekoľko dní.

Roztoky a chemikálie

0,02—0,05 N roztoky sa pripravili z chemikálií väčšinou čistoty p. a. navažovaním a rozpustením v bezvodom metyletylketóne. Ako titračné činidlá sa použili 0,08 N-HClO₄ v 1,4-dioxáne a 0,05 N hydroxid tetrabutylamónny (Bu₄NOH) v bezvodom 2-propanole. Štandardizovali sa potenciometrickou titráciou za použitia sklenej indikačnej elektródy na kyselinu benzoovú. Metyletylketón p. a. (Xenon, Lodž) sa predestiloval a odvodnil molekulovými sitami typu Potasit 3 A a Nalsit 4 A (CHZJD, Bratislava). Obsah vody (0,77 %) sa stanovil meraním dielektrickej konštanty (bezvodý štandard metyletylketónu sa pripravil acetylchloridovou metódou podľa [16]), ako aj modifikovanou titráciou podľa K. Fischera v prostredí bezvodého 2-propanolu. Obsah vody do 10 %, ako sme experi-

mentálne zistili, nevplyva na priebeh titračných kriviek, ale naopak, môže zabraňovať reakcii silných kyselín s rozpúšťadlom [5]. Použitý 2-propanol p. a. (Lachema, n. p.) sa predsušil tuhým hydroxidom sodným a nakoniec molekulovým sitom typu Potasit 3 A. Obsahoval 0,02 % vody.

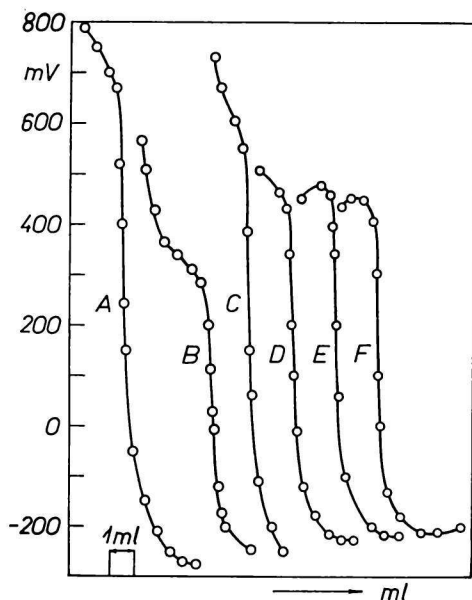
Aparatúra a pracovný postup

Titrovalo sa v štvorhrdlovej zábrusovej nádobke (opísanej v práci [4]) s počiatočným objemom roztoku 20–25 ml vo vzdušnej atmosfére, zbavenej kyslíčnika uhlíčitého a vzdušnej vlhkosti. Na meranie potenciálového rozdielu sa používal Precision pH-Meter OP-205 (Metrimpex, Maďarsko) a Potenciometer E 353 (Metrohm, Švajčiarsko).

Na jednotlivé titrácie sa presne odpipetovalo 5–10 ml roztoku, ktorý sa doplnil metyletylketónom na objem 25 ml. Do roztoku sa ponorili elektródy, zapojilo sa miešanie a po trojminútovom ustálení potenciálu sa titrovalo z mikroburety s možnosťou odčítania 0,01 ml roztoku. Ustáľovanie potenciálu najmä v okolí bodu ekvivalencie a po jeho prekročení bolo pozvoľné.

Výsledky a diskusia

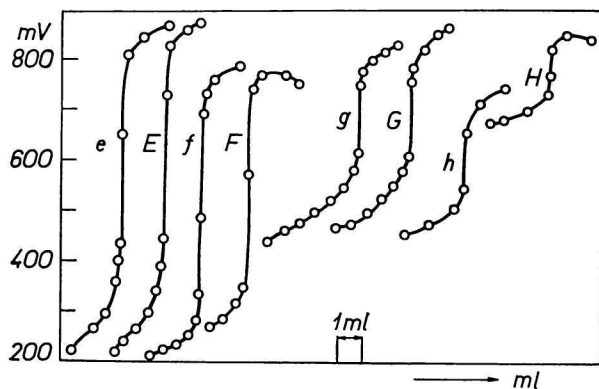
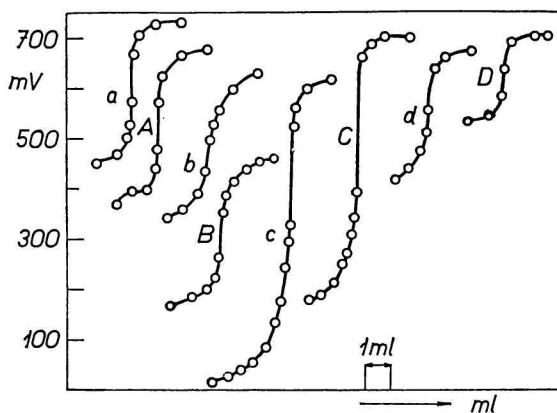
Hlavná pozornosť sa venovala titráciám s grafitovou elektródou chemicky aktivovanou v okyslenom vodnom roztoku manganistanu draselného rovnakým spôsobom ako v prácach [1, 3, 4]. Titrovať možno aj s neaktivovanou elektródou, avšak potenciálové zmeny sú malé a titračné krivky sú veľmi málo reprodukovateľné. Ako vidieť na obr. 1, pri titracii kyseliny chloristej s hydroxidom tetrabutylamónnym je potenciálová zmena neaktivovanej elektródy (krivka B) menšia (550 mV) než v prípade aktivovanej elektródy (krivka C; 950 mV). Na porovnanie je súčasne uvedená titrácia (krivka A) so sklenou elektródou (1000 mV). Ak sa s raz aktivovanou



Obr. 1. Potenciometrická titrácia 10 ml 0,02 N-HClO₄ s 0,05 N-Bu₄NOH v prostredí metyletylketónu za použitia sklenej (A), neaktivovanej grafitovej (B) a aktivovanej grafitovej (C) indikačnej elektródy. Krivky D, E, F znázorňujú následné titrácie po krivke C.

Obr. 2. Potenciometrické titračné krivky s aktivovanou grafitovou indikačnou elektródou zásaditých látok s 0,08 N-HClO₄ v prostredí metyletylketónu.

A. *o*-aminofenol; B. *p*-fenyléndiamín; C. morfolín; D. α -naftylamín. Titračné krivky so sklenou indikačnou elektródou sú označené malým písmenom.



Obr. 3. Potenciometrické titračné krivky s aktivovanou grafitovou indikačnou elektródou zásaditých látok s 0,08 N-HClO₄ v prostredí metyletylketónu.

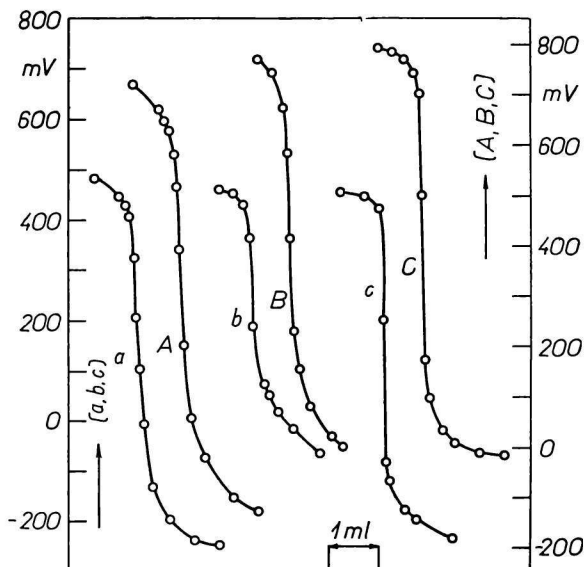
E. difenylguanidín; F. *N*-etylperidín; G. benzidín; H. pyridín.

Titračné krivky so sklenou indikačnou elektródou sú označené malým písmenom.

Obr. 4. Potenciometrické titračné krivky s aktivovanou grafitovou indikačnou elektródou kyslých látok s 0,05 N-Bu₄NOH v prostredí metyletylketónu.

A. kyselina pikrová; B. 2,4-dinitrofenol; C. kyselina tri-chlóroctová.

Titračné krivky so sklenou indikačnou elektródou sú označené malým písmenom.



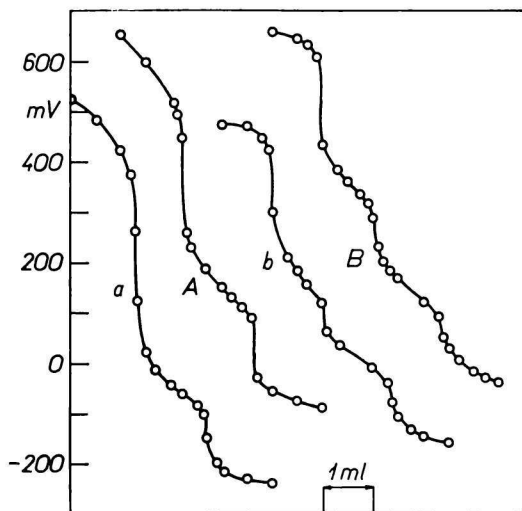
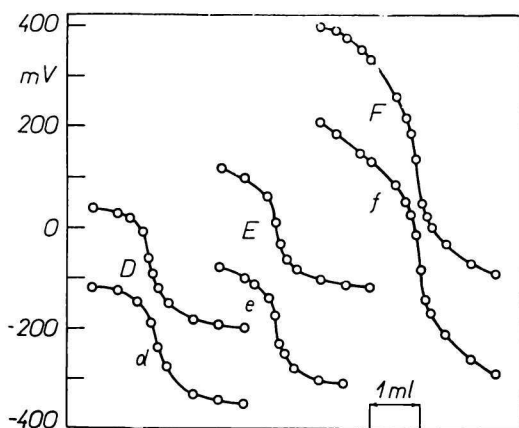
elektrodou urobia ďalšie titrácie bez opakovania aktivácie (krivky *D*, *E*, *F*), nastane čiastočný pokles potenciálových zmien (710, 670, 630 mV).

Titrovali sa látky zásadité i kyslé, a to jednotlivo i v zmesiach. Aby sa v najväčšej miere eliminovali chyby v odmeriavaní roztokov, sledoval sa priebeh titračnej krivky súčasne na sklenú indikačnú elektródu a získaný výsledok slúžil ako základ na vyhodnotenie presnosti určenia bodu ekvivalencie. Priebeh potenciometrických titračných kriviek zásaditých látok je znázornený na obr. 2 a 3. Každý látke prislúcha dvojica kriviek; prvá (označená malým písmenom) zodpovedá titrácii so sklenou indikačnou elektródou, druhá (označená veľkým písmenom) titrácii s aktivovanou grafitovou elektródou. Priebeh titračných kriviek niektorých vybraných kyslých látok, ako aj ich zmesí je znázornený na obr. 4–6. Výsledky titrácií z hľadiska presnosti, potenciálov inflexie a celkových potenciálových zmien sú uvedené v tab. 1 a 2.

Obr. 5. Potenciometrické titračné krivky s aktivovanou grafitovou indikačnou elektródou kyslých látok s 0,05 N-Bu₄NOH v prostredí metyletylketónu.

D, kyselina octová; *E*, kyselina benzoová; *F*, 2,5-dinitrofenol.

Titračné krivky so sklenou indikačnou elektródou sú označené malým písmenom.



Obr. 6. Potenciometrické titračné krivky s aktivovanou grafitovou indikačnou elektródou zmesi kyslých látok s 0,05 N-Bu₄NOH v prostredí metyletylketónu.

A, kyselina sírová + kyselina *p*-toluénsulfónová; *B*, kyselina pikrová + 2,5-dinitrofenol + *o*-nitrofenol. Titračné krivky so sklenou indikačnou elektródou sú označené malým písmenom.

Tabuľka 1

Vyhodnotenie titrácií na grafitovú a sklenú elektródu v prostredí metyletylketónu

Látka	Pri- dané* [mg]	Ziste- né [mg]	Chyba %	Potenciál inflexie** [mV]		Zmena na- pätia ΔE (45°)*** [mV]		Obr.
				sklo	grafit	sklo	grafit	
<i>o</i> -amin ofenol	17,41	17,44	0,17	600	525	235	250	2a, A
<i>p</i> -feny léndiamín	17,70	17,67	—0,17	475	305	240	235	2b, B
morfo lín	38,28	38,25	—0,07	390	520	525	490	2c, C
α -naft ylamín	26,34	26,32	—0,07	555	630	225	125	2d, D
difeny lguanidín	34,69	34,70	0,03	620	600	565	595	3e, E
<i>N</i> -etyl piperidín	45,38	45,36	—0,05	510	550	510	475	3f, F
benzi dín	59,41	59,39	—0,05	690	680	270	295	3g, G
pyridín	20,35	20,36	0,05	600	785	205	125	3h, H
kyselina pikrová	14,37	14,39	0,14	220	400	735	855	4a, A
2,4-dinitrofenol	10,56	10,54	—0,20	250	400	565	920	4b, B
kyselina chlorovodíková	2,15	2,16	0,15	140	300	820	910	
kyselina sírová I	3,80	3,82	0,50	222	250	615	695	
II	3,85	3,87	0,50	—168	—148	195	210	
kyselina <i>p</i> -toluénsulfónová	11,78	11,79	0,10	220	350	745	815	
kyselina trichlóroctová	6,53	6,54	0,16	200	430	620	800	4c, C
kyselina benzoová	12,21	12,213	0,03	—200	0,00	180	220	5e, E
<i>o</i> -nitrofenol	11,55	11,50	—0,45	—120	40	120	140	—
2,5-dinitrofenol	15,28	15,29	0,06	—75	85	470	470	5f, F
kyselina octová	7,55	7,53	—0,26	—200	—60	155	190	5d, D

* Výsledky súčasnej indikácie sklenou elektródou.

** Vzhľadom na nasýtenú kalomelovú elektródu so solným mostíkom s nasýteným roztokom LiCl v metyletylketóne.

*** Zodpovedá rozdielu hodnôt pre body, v ktorých vedené dotýčnice zvierajú s osou poradnic uhol 45°.

Kyselina sírová sa titruje ako dvojsýtna kyselina. Pri titrácii v zmesi s kyselinou chlorovodíkovou zodpovedá prvý potenciálový skok neutralizácii kyseliny sírovej do prvého stupňa a kyseliny chlorovodíkovej, druhý skok neutralizácii kyseliny sírovej do druhého stupňa. Podobne je to pri titrácii v zmesi s kyselinou *p*-toluénsulfónovou (obr. 6A), prípadne s kyselinou trichlóroctovou. Pri titrácii trojzložkovej zmesi kyselín podľa obr. 6B zodpovedá prvý skok neutralizácii kyseliny pikrovej, druhý 2,5-dinitrofenolu a tretí *o*-nitrofenolu. Pri titrácii štvorzložkovej zmesi kyselín zodpovedá prvý skok neutralizácii kyseliny chloristej, druhý súčtu kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny trichlóroctovej a tretí kyseline octovej.

Vo všetkých prípadoch sa potenciál grafitovej elektródy ustaloval dlhšie než potenciál sklenej elektródy, a to obzvlášť pri prechode z kyslej oblasti do alkalickej (okolo 3—5 minút). Celková zmena potenciálu je obvykle rovnaká, resp. i väčšia než v prípade sklenej elektródy. Titračné krivky sú podobne ako pri titráciách v prostredí acetón—etylenglykol [4] menej symetrické ako v prípade kriviek so sklenou indikačnou elektródou, a to najmä v alkalickej oblasti.

Tabuľka 2

Vyhodnotenie titrácií zmesí kyselín v prostredí metyletylketónu

Látka (zmes kyselín)	Pridané [mg]	Zistené [mg]	Chyba %	Obr.
kyselina sírová kyselina <i>p</i> -toluénsulfónová	6,35 7,85	6,34 7,86	—0,16 0,14	6a, A
kyselina sírová kyselina trichlóroctová	4,33 6,61	4,331 6,60	0,02 —0,14	
kyselina chloristá kyselina trichlóroctová	4,35 6,52	4,33 6,53	—0,47 0,14	
kyselina sírová kyselina chlorovodíková	4,34 1,18	4,35 1,175	0,23 0,42	6b, B
kyselina pikrová 2,5-dinitrofenol <i>o</i> -nitrofenol	14,37 9,55 7,53	14,38 9,57 7,51	0,07 0,20 —0,26	
kyselina chloristá kyselina chlorovodíková kyselina trichlóroctová kyselina octová	4,35 — — 5,20	4,37 — — 5,21	0,47 — — 0,19	

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЯХ (II) ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД В СРЕДЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

Ю. Берчик, М. Чакрт, К. Держиова

Кафедра аналитической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе изучалась возможность применения химически активированного графитового электрода для определения при потенциометрических титрованиях в дифференцирующей среде метилэтилкетона. Перед каждым титрованием электрод активировался погружением в водный раствор 1-*n* KMnO₄ в 1-*n* H₂SO₄, в результате чего на его поверхности образовалась система, окислительно-восстановительный потенциал которой зависит от активности сольватированных протонов. Из веществ основного характера титровались следующие: *o*-аминофенол, *n*-фенилендиамин, морфолин, α -нафтиламин, дифенилгуанидин, *N*-этилпиперидин, бензидин, пиридин. Из веществ кислотного характера титровались следующие: пикриновая кислота, 2,4-динитрофенол, *o*-нитрофенол, 2,5-динитрофенол, уксусная кислота, бензойная кислота, хлористоводородная кислота, серная кислота, *n*-толуолсульфоновая кислота, трихлоруксусная кислота и их выбранные смеси. Точность титрования одинакова, как при измерении стеклянным электродом.

Перевела Т. Диллингерова

THE USE OF THE CARBON INDICATOR ELECTRODES
IN NEUTRALIZATION POTENTIOMETRIC TITRATIONS (II)
THE GRAPHITE ELECTRODE IN METHYL ETHYL KETONE MEDIUM

J. Berčík, M. Čakrt, K. Derzsiová

Department of Analytical Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

The suitability of the chemically activated graphite electrode for indication in potentiometric titrations in a differentiating medium of methyl ethyl ketone was examined. Before every titration the electrode has been activated by immersing into the aqueous 1 N-KMnO₄ in 1 N-H₂SO₄. The oxidation-reduction potential of the system thus formed on the surface of the electrode was found to be dependent upon the activity of the solvated protons. Substances of basic character were titrated as follows: *o*-aminophenol, *p*-phenylenediamine, morpholine, α -naphthylamine, diphenylguanidine, *N*-ethylpiperidine, benzidine and pyridine. The following substances of acidic character were titrated: picric acid, 2,4-dinitrophenol, *o*-nitrophenol, 2,5-dinitrophenol, acetic acid, benzoic acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, *p*-toluenesulfonic acid, trichloroacetic acid and their selected mixtures. The titration accuracy is the same as this one obtained by means of glass electrode.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Berčík J., *Chem. zvesti* **14**, 372 (1960).
2. Miller F. J., *Anal. Chem.* **35**, 929 (1963).
3. Berčík J., Hladký Z., *Chem. zvesti* **17**, 95 (1963).
4. Berčík J., Čakrt M., *Chem. zvesti* **22**, 755 (1968).
5. Malmstadt H. V., Vassalo D. A., *Anal. Chem.* **31**, 206 (1959).
6. Malmstadt H. V., Vassalo D. A., *Anal. Chem.* **31**, 862 (1959).
7. Harlow G. A., Noble C. N., Garrard E. A. O., *Anal. Chem.* **28**, 787 (1956).
8. Bruss D. B., Wyld G. E. A., *Anal. Chem.* **29**, 233 (1957).
9. Kreškov A. P., Bykova L. N., Šemet N. Š., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **134**, 96 (1960).
10. Kreškov A. P., Bykova L. N., Šemet N. Š., *Ž. anal. chim.* **16**, 331 (1961).
11. Kreškov A. P., Bykova L. N., Kazarian N. A., *Ž. anal. chim.* **16**, 129 (1961).
12. Kreškov A. P., Jarovenko A. N., Zelmanova I. J., *Ž. anal. chim.* **17**, 780 (1962).
13. Bykova L. N., Kazarian N. A., *Trudy komissii anal. chim. Akad. nauk SSSR* **13**, 309 (1963).
14. Kreškov A. P., Bykova L. N., Smolova N. T., *Ž. anal. chim.* **19**, 156 (1964).
15. Kreškov A. P., Aldarova N. Š., *Ž. anal. chim.* **19**, 537 (1964).
16. Jordan K., Fischer W. R., *Z. anal. Chem.* **168**, 182 (1959).

Do redakcie došlo 10. 1. 1968

Adresa autorov:

Ing. Juraj Berčík, Ing. Miroslav Čakrt, Ing. Katarína Derzsiová, Katedra analytickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.