

Rádiocoulometrická titrácia za použitia neizotopového indikátora v tuhej fáze

J. TÖLGYESSY, V. JESENÁK, T. BRAUN, M. HRADIL

*Katedra rádiochémie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke,
Budapest*

Vypracovala sa nová metóda rádiocoulometrickej titrácie, pri ktorej sa ako indikátor používa zrazenina označená rádioaktívnym nuklidom. Odmerné činidlo sa generuje coulometricky a bod ekvivalencie sa indikuje na základe rozpúšťania rádioaktívnej zrazeniny. Takto sa stanovil nikel titráciou coulometricky generovanými iónmi CN^- za použitia $^{110\text{m}}\text{AgJ}$ ako indikátora.

Kým v rokoch 1941—1958 v oblasti rádiometrických titrácií sa využili iba zrážacie reakcie (zrážacie rádiometrické titrácie), v posledných rokoch boli vypracované principiálne nové metódy (napríklad extrakčné, ionexové, oxidačno-redukčné titrácie, použitie tuhých indikátorov a i.) [1], ktoré značne rozšírili využitie tejto metódy.

Rádiocoulometrická titračná metóda vznikla spojením princípov coulometrickej a rádiometrickej titrácie [2, 3]. Rádiocoulometrická titrácia v porovnaní s bežnými rádiometrickými titráciami má tieto prednosti:

Pri rádiocoulometrickej titrácii sa nepridáva odmerný roztok z byrety, ale sa pripravuje priamo v roztoku elektrolýzou pri konštantnom prúde. Vzniku odmerného roztoku priamo v roztoku sa dáva prednosť pred jeho priamym pridávaním predovšetkým preto, že sa tým dosiahne väčšia presnosť stanovenia. Ďalej umožňuje použiť nestále alebo ťažko pripraviteľné odmerné roztoky. Nie je potrebné pripraviť odmerný roztok, takže sa ušetrí čas na jeho prípravu, štandardizáciu a uchovanie.

Základy komplexometrickej rádiometrickej titrácie za použitia neizotopového indikátora v tuhej fáze vypracovali T. Braun a spolupracovníci [3—5]. Princíp metódy je nasledujúci:

Titrujeme katión M^{2+} komplexotvorným aniónom A^{2-} . Skúmaný roztok okrem katiónu M^{2+} obsahuje aj zrazeninu $^*\text{M}_i\text{B}$, ktorá slúži ako indikátor. Rádioaktívny katión $^*\text{M}_i^{2+}$ zo zrazeniny $^*\text{M}_i\text{B}$ môže vstúpiť do reakcie s aniónom A^{2-} . Titrácia je uskutočniteľná za týchto predpokladov:

a) ak platí $\text{p}K_{\text{MA}} \geq \text{p}K_{^*\text{M}_i\text{A}}$,

b) ak pomer medzi konštantou stability komplexu $[^*\text{M}_i\text{A}]$ a súčinom rozpustnosti zrazeniny $^*\text{M}_i\text{B}$ umožňuje rozpustenie indikátorovej zrazeniny $^*\text{M}_i\text{B}$ nadbytkom komplexotvorného aniónu A^{2-} .

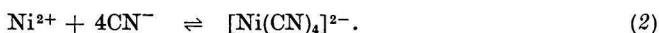
V tomto prípade pri pridávaní odmerného roztoku najprv reaguje kation M^{2+} s komplexotvorným činidlom a aktivita roztoku zostáva na malej konštantnej hodnote. Po kvantitatívnom viazaní katiónu M^{2+} nadbytok komplexotvorného činidla reaguje s katiónom $*M_i^{2+}$ za rozpúšťania zrazeniny $*M_iB$. Tým potom aktivita roztoku rastie úmerne s pridávaním A^{2-} (odmerného roztoku) v nadbytku.

Veľmi výhodné je spojiť túto metódu s rádiocoulometrickou titračnou technikou. Na overenie použiteľnosti titračnej techniky, vychádzajúc z práce F. C. Ansona, K. H. Poola a J. M. Wrighta [6], vypracovali sme metódu na stanovenie niklu a iných katiónov titráciou coulometricky generovanými iónmi CN^-

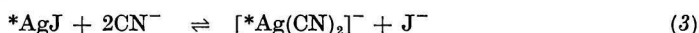
Kyanidové ióny sa generujú v roztoku dikyanostriebornanu draselného podľa elektródovej reakcie:



Uvoľnené kyanidové ióny reagujú so stanovovanými iónmi Ni^{2+} podľa reakcie



Ako neizotopový indikátor v tuhej fáze sme použili ^{110m}Ag vo forme jodidu strieborného $*AgJ$. V tomto prípade $pK_{[Ag(CN)_2]^-} = 20,7$ a $pK_{[Ni(CN)_4]^{2-}} = 22$ [9]. Po prekročení bodu ekvivalencie nadbytok iónov CN^- reaguje s indikátorom za rozpúšťania zrazeniny

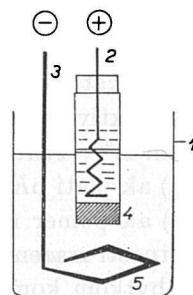


Tým potom aktivita roztoku rastie úmerne s časom.

Experimentálna časť

Meracie zariadenie

Schéma experimentálneho zariadenia je na obr. 1. Generačná elektróda bola z platiny. Pomocná platinová elektróda bola umiestnená v rúrke zakončenej biologickou fritou,



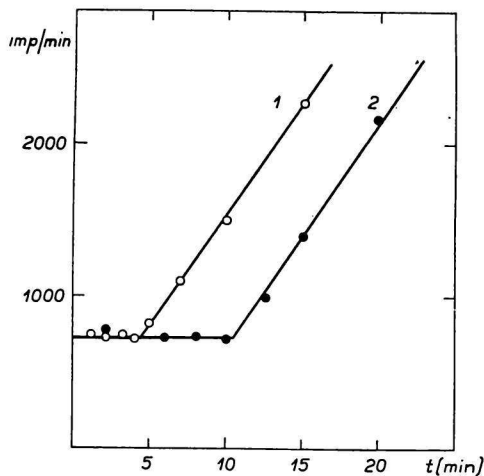
Obr. 1. Schéma experimentálneho usporiadania.

1. titračná nádobka; 2. Pt anóda v 0,2 N- KNO_3 + 0,01 N- $NaOH$;
3. Pt katóda; 4. biologická frit; 5. generačný elektrolyt obsahujúci stanovované ióny.

oddeľujúcou katódový priestor. Anódový priestor sa plnil roztokom 0,2 N-KNO₃, ktorý bol 0,01 N vzhľadom na NaOH. Do titračnej nádoby sa dával generačný elektrolyt 0,1 N-[Ag(CN)₂]⁻, ktorý bol takisto 0,01 N vzhľadom na NaOH, ďalej skúmaný roztok stanovovaného iónu Ni²⁺ a tuhý indikátor *AgJ, tak aby celkový objem bol 100 ml. Ako zdroj jednosmerného prúdu sa použila akumulátorová batéria o napätí 12 V. Amperostat bol zhotovený podľa [7]. Pri titrácii sa použil prúd 2 mA.

Generačný roztok

Podľa fázového diagramu sústavy KCN—AgCN—H₂O pri 25 °C sa izotermickou kryštalizáciou pripravil komplex K[Ag(CN)₂]. Pretože tento komplex je inkongruentne rozpustný a pridaním vody prechádza jeho časť na zlúčeninu K[Ag₂(CN)₃] · H₂O, môže sa stať, že bude v pripravenej látke väčšie množstvo Ag⁺. Z takto získaného preparátu sa pripravil 0,1 N generačný roztok rozpustením v destilovanej vode. Nadbytočné množstvo Ag⁺ stanovujeme pri slepej titrácii indikátora ^{110m}AgJ (generačný roztok neobsahuje stanovený ión, ale len tuhý indikátor); pozri krivku 1 na obr. 2.



Obr. 2. Titračné krivky získané pri diskontinuitnej titrácii.

1. indikátor *AgJ;

2. indikátor *AgJ + 0,235 mg Ni²⁺.

Pracovný postup a výsledky titrácie

Pri titrácii sa môže postupovať dvojakým spôsobom:

1. Prerušovanou titráciiou, keď v jednotlivých časových intervaloch odoberieme z titrovaného roztoku po 0,2 ml číreho roztoku a meriame ich aktivitu. Z nameraných hodnôt zostrojíme titračnú krivku závislosti aktivity od času. Takto získané titračné krivky sú uvedené na obr. 2. Prvá titračná krivka zodpovedá titrácii rádioaktívneho indikátora. Časť titračnej krivky rovnobežná s osou úsečiek zodpovedá titrácii iónov Ag⁺ prítomných v generačnom roztoku. Táto časť sa potom pri vlastných titráciách odčíta od vodorovných častí jednotlivých titračných kriviek.

2. Automatickou kontinuálnou titráciiou uvedeným v práci [2]. V tomto prípade je výhodné indikátor vyzrážať na filtračnom papieri (v póroch filtračného papiera — zrazeninová membrána) a indikátorový papierik dávať do roztoku [8]. Tým sa zabránuje upchatiu pórov filtračnej vrstvičky.

Titračné krivky získané pri titrácii môžeme vyhodnotiť dvojakým spôsobom:

1. z doby prechodu prúdu od začiatku titrácie až po bod ekvivalencie určíme náboj potrebný na dosiahnutie ekvivalencie a z neho vypočítame množstvo stanovovanej zložky.

2. porovnaním získanej titračnej krivky s titračnou krivkou štandardného roztoku.

Výsledky získané za použitia diskontinuitnej techniky sú uvedené v tab. 1. Tieto hodnoty sa dosiahli použitím štandardného roztoku.

Tabuľka 1

Ni použité mg/100 ml	Ni zistené mg/100 ml	Rozdiel mg
0,235	0,239	+0,004
0,235	0,237	+0,002
0,470	0,466	-0,004
0,470	0,459	-0,011
0,705	0,711	+0,006
0,705	0,702	-0,003

Ako vidieť, rádiocoulometrické titrácie sa môžu použiť i v prípadoch, keď stanovovaný kation tvorí s elektrogenerovaným aniónom rozpustný komplex.

Podľa [6] možno predpokladať, že analogicky bude možné ďalej titrovať aj iné kationy, napríklad Au^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} atď.

РАДИОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕИЗОТОПНОГО ИНДИКАТОРА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Ю. Тэльдеш, В. Йесенак, Т. Браун, М. Градил

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Кафедра неорганической и аналитической химии университета Этвеша Лоранда,
Будапешт

Была разработана новая методика радиокуюлонометрического титрования, в которой применяется неизотопный индикатор в твердой фазе. Определяемый катион во время титрования образует с электрогенерированным анионом растворимый комплекс. Радиоактивный индикатор, который присутствует в титруемой среде в виде плохо растворимого осадка, может образовать с генерированным анионом тоже растворимый комплекс, но с более высокой константой устойчивости, чем определяемый катион. После количественного связывания определяемого иона переходит радиоактивный индикатор в раствор, активность которого поэтому постепенно увеличивается. Таким образом был определен никель — титрованием с кулонометрически генерированными CN^- ионами, применив в качестве индикатора $^{110\text{m}}\text{AgJ}$.

Preložila T. Dillingerová

RADIOCOULOMETRISCHE TITRATION UNTER BENUTZUNG
EINES NICHTISOTOPEN-INDIKATORS IN FESTER PHASE

J. Tölgyessy, V. Jesenák, T. Braun, M. Hradil

Lehrstuhl für Radiochemie und Strahlungschemie
an der Slowakischen Technischen Hochschule, BratislavaLehrstuhl für anorganische Technologie
an der Slowakischen Technischen Hochschule, BratislavaLehrstuhl für anorganische und analytische Chemie an der Eötvös Loránd Universität,
Budapest

Es wurde eine neue Methode der radiocoulometrischen Titration ausgearbeitet, bei der ein Nichtisotopen-Indikator in fester Phase benutzt wird. Das zu bestimmende Kation bildet im Verlauf der Titration mit dem elektrogenierten Anion einen löslichen Komplex. Der radioaktive Indikator, der im titrierten Medium in Form eines schwer löslichen Niederschlags vorhanden ist, vermag gleichfalls mit dem generierten Anion einen löslichen Komplex zu bilden, jedoch mit einer höheren Stabilitätskonstante als das zu bestimmende Kation. Nach der quantitativen Bindung des zu bestimmenden Ions geht der radioaktive Indikator in Lösung über, deren Aktivität damit allmählich ansteigt. In dieser Weise wurde Nickel bestimmt, u. zw. durch Titration mit coulometrisch generierten CN^- -Ionen, unter Benutzung von ^{110m}AgJ als Indikator.

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. Braun T., Tölgyessy J., *Talanta* **11**, 1277 (1964).
2. Tölgyessy J., Jesenák V., Braun T., *Proceedings IAEA Symposium on Radiochemical Methods of Analysis*. Salzburg, Oct. 1964, Paper SM-55/107.
3. Tölgyessy J., Braun T., *Sborník referátů III. celostátní radiochemické konference*, II. část, 330. Liblice 1964.
4. Braun T., *Chim. anal.* **46**, 61 (1964).
5. Braun T., Maxim I., Galateanu I., *Nature* **182**, 61 (1958).
6. Anson F. C., Pool K. H., Wright J. M., *J. Electroanal. Chem.* **2**, 237 (1961).
7. *Proc. IRE, Australia* **19**, 175 (1958).
8. Braun T., Tölgyessy J., *Talanta* **11**, 1543 (1964).
9. Charlot G., *Les méthodes de la chimie analytique*, 18. Mason, Paris 1961.

Do redakcie došlo 10. 12. 1964

Adresa autorov:

Doc. inž. Juraj Tölgyessy, CSc., Miroslav Hradil, Katedra rádióchemie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska ul.

Doc. inž. Viktor Jesenák, CSc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska ul.

Dr. Braun Tibor, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest VIII, Múzeum krt. 4/b.