

## Použitie uhlíkových indikačných elektród pri neutralizačných potenciometrických titráciách (III) Uhlíkové elektródy v prostredí bezvodého pyridínu

J. BERČÍK, Z. HLADKÝ

*Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Skúmala sa možnosť použitia aktivovaných uhlíkových elektród (sadze impregnované teflonom, elektrografit impregnovaný teflexom, sklovitý uhlík) ako indikačných elektród pri potenciometrických titráciách kyslých látok v prostredí bezvodého pyridínu. Látky vytvorené aktiváciou na povrchu elektródy spôsobujú závislosť potenciálu elektródy od aktivity solvovaných protónov. Výsledky dokazujú, že grafitová aktivovaná elektróda je vhodnejšia na titrácie odmerným roztokom metanolátu sodného než sklená elektróda. Pri titráciách odmerným roztokom hydroxidu tributylmetylamónneho sa získali rovnaké výsledky ako pri titráciách na sklenú indikačnú elektródu.

Aktivovaná grafitová indikačná elektróda sa môže použiť na potenciometrické neutralizačné titrácie vo vodnom prostredí [1], v prostredí bezvodéj kyseliny octovej [2], v prostredí etylénglykol—acetón [3] a v prostredí metyletylketónu [4, 5].

Pyridín ako veľmi dobré bázičné rozpúšťadlo je vhodný na stanovenie mnohých kyselých reagujúcich látok [6—31]. Na neutralizačné titrácie v protofilnom prostredí pyridínu sa ako indikačná elektróda najčastejšie používa sklená elektróda [6—20], antimónová elektróda [6, 21—27], zriedkavejšie platinová elektróda predoxidovaná [28, 29], platinová s platinovou čiernou [30], strieborná [31] a vodíková [6, 32, 33]. Neaktivovanú grafitovú elektródu vo funkcii referentnej elektródy v spojení s platinovou pri titrácii silných kyselín tiež v prostredí pyridínu preskúšali H. V. Malmstadt a D. A. Vassallo [34]. Dobrý prehľad o použiteľnosti rozličných elektród v nevodných prostrediach poskytujú práce [24, 35].

### Experimentálna časť

#### *Elektródy*

Použitie uhlíkové elektródy sa zhotovili zo sadzi impregnovaných teflonom — elektróda ST, z elektrografitu EK 37 impregnovaného teflexom (Elektrokarbon, n. p., Topoľčany) a zo sklovitého uhlíka (Tokai Electrode MFG, Japonsko). Elektródy boli upravené a aktivované rovnako ako v práci [3]. Referentnou elektródou bola vodná nasýtená kalomelová elektróda s prevodovým mostíkom, naplneným nasýteným roztokom chloridu draselného v bezvodom metanole v úprave podľa R. H. Cundiffa a P. C. Markunasa [7]. Metanolický roztok chloridu draselného sa od titračného prostredia oddelil hustou fritou (G 5), ktorej póry sa zmenšili otavením a obrúsením tak, že vzájomná difúzia bola zanedbateľná. Pri porovnávacích titráciách sa použila vysokoohmová sklená elektróda, máčaná vo vode a prenesená do prostredia bezvodého pyridínu, v ktorom sa aj medzi jednotlivými meraniami a prechovávala.

*Rozpúšťadlo a roztoky*

R. Heiz [22] ukázal, že homology pyridínu zmenšujú veľkosť potenciálových zmien v oblasti bodu ekvivalencie pri titráciách slabých kyselín. Preto sme pyridín používaný na titrácie vyčistili od spreďádzajúcich homologov a oxidovateľných nečistôt viachodinou refluxáciou s alkalickým roztokom  $\text{KMnO}_4$  a vysušením tuhým hydroxidom draselným postupom podľa [36]. Takto vyčistený a pedsušeny pyridín sa po prídavku bezvodého benzénu odvodnil destiláciou na kolóne, pričom sa zachytávala frakcia 114–116 °C (bez korekcie). Získaný pyridín sa prechovával vo fľašiach s dvojitém zabrúseným uzáverom. Obsah vody 0,01–0,05 % sa stanovil metódou K. Fischera. Infračervené spektrum pyridínu bolo totožné so spektrom tabelovaným. Odmerné roztoky 0,05 N a 0,1 N metanolátu sodného sa pripravili rozpustením príslušného množstva kovového sodíka v bezvodom metanole (100 ml) a doplnili sa na 1 liter bezvodým benzénom. Odmerné roztoky 0,05 N a 0,1 N hydroxidu tributylmetylamónneho sa pripravili z jodidu tributylmetylamónneho a nadbytočného  $\text{Ag}_2\text{O}$  v prostredí metanol–benzén (1 : 10) postupom opísaným v [37]. Presná koncentrácia všetkých odmerných roztokov sa stanovila potenciometrickou titráciou v prostredí pyridínu na štandardnú látku — kyselinu fenyleinchonínovú, odporúčanú I. Gyenesom [38]. Odmerné roztoky sa prechovávali v byretách chránených pred účinkom vzdušnej vlhkosti a kyslíčnika uhličitého. Roztoky stanovovaných látok sa pripravovali presným navažovaním najčistejších preparátov a rozpustením návažku v bezvodom pyridíne.

*Aparatúra a pracovný postup*

Titrovalo sa v štvorhrdlovej zábrusovej nádobke postupom opísaným v práci [3]. Na meranie  $\text{EMN}$  sme použili Präzisions Potentiometer E 353 firmy Metrohm (Švajčiarsko). Titrovalo sa z mikrobyrety s možnosťou odčítania 0,01 ml. Bod ekvivalencie sa zisťoval z maximálnej hodnoty  $\Delta E/\Delta V$ . Príslušný potenciál je v tab. 2 uvedený ako potenciál inflexie  $E_i$ . Ako celková zmena  $\Delta E$  sa v tab. 2 uvádza hodnota zodpovedajúca rozdielu nameraných potenciálov v bodoch titračnej krivky, v ktorých dotyčnice zvierajú s osou poradnic uhol 45°. Čo do presnosti sú v tab. 1 vyhodnotené len titrácie s hydroxidom tributylmetylamónnym. Aby sme obišli nepresnosti vzniknuté dávkovaním stanovovaných látok, sú výsledky v tab. 1 na grafitovú indikačnú elektródu porovnávané s výsledkami na sklenú elektródu pri tej istej titrácii.

Tabuľka 1

Výsledky titrácií hydroxidom tributylmetylamónnym na grafitovú indikačnú elektródu EK 37 v prostredí pyridínu

Látka	Pridané [mg]	Zistené [mg]	Rozdiel [mg]
kyselina fenyleinchonínová	126,60	126,90	+0,30
kyselina benzoová	61,06	61,14	+0,08
kyselina stearová	170,68	171,04	+0,46
kyselina fenylactová	146,1	146,4	+0,3
kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová*	120,8	121,6	+0,8
<i>p</i> -nitrofenol	139,2	139,4	+0,2
2,4,6-trinitrofenol	229,1	229,4	+0,3
3,5-dichlórfenol	160,0	160,6	+0,6
tymol	150,0	152,9	+2,9
síran atropína	192,0	192,6	+0,6

\* Počítané z prvého bodu ekvivalencie.

Tabuľka 2

Vyhodnotenie titračných kriviek s hydroxidom tributylmetylamónnym v prostredí pyridínu

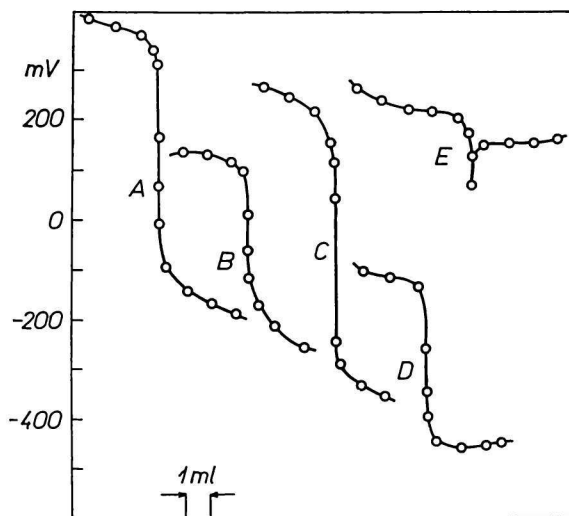
Látka	Sklená elektróda		Uhlíková aktivovaná elektróda EK 37	
	$\Delta E$ [mV]	$E_t$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$E_t$ [mV]
kyselina fenyleinchoínová*	225	-325	350	+100
kyselina benzoová	200	-320	305	+ 85
kyselina stearová	290	-290	250	- 10
kyselina fenylactová	320	-300	310	+ 75
kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová**	150	-180	175	- 60
<i>p</i> -nitrofenol	320	-275	320	+150
2,4,6-trinitrofenol	710	- 10	500	+325
3,5-dichlórfenol	230	-340	170	- 75
tymol	50	-350	100	-125
síran atropína	500	-320	600	+ 60

\* Na uhlíkovú ST elektródu.

\*\* Počítané z prvého bodu ekvivalencie.

### Výsledky a diskusia

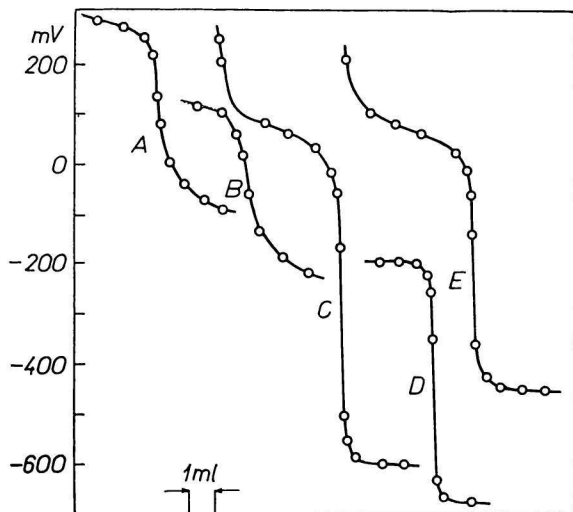
Pri potenciometrických titráciách v nevodnom prostredí sa najčastejšie používa sklená indikačná elektróda. Napriek univerzálnosti má však aj viaceré nevýhody, napríklad vysokú cenu a malú životnosť v nevodných prostrediaoch. V protofilných prostrediaoch vykazuje pri titráciách odmerným roztokom metanolátu alkalického kovu „kovovú funkciu“ a jej potenciál závisí od obsahu iónov alkalických kovov v roztoku. Toto chovanie vidieť na obr. 1 (krivka *E*). Takisto pri titráciách kvartérnymi bázami sú potenciálové zmeny v oblasti bodu ekvivalencie až o jednu tretinu menšie, ak z porovnávacej elektródy vytekajú miligramové množstvá chloridu



Obr. 1. Potenciometrická titrácia 5 ml 0,1 N kyseliny fenyleinchoínovej v prostredí 20 ml pyridínu s 0,1 N metanolátom sodným za použitia chemicky aktivovanej uhlíkovej ST elektródy (krivka *A*), neaktivovanej uhlíkovej ST elektródy (krivka *B*), chemicky aktivovanej sklovitej uhlíkovej elektródy (krivka *C*), zlatej elektródy (krivky *D*) a sklenej elektródy (krivka *E*).

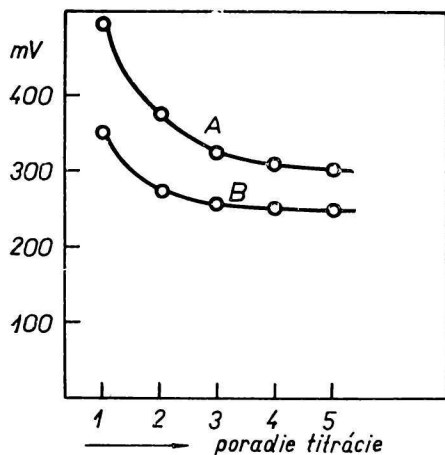
draselného [15, 18]. Spomínané nevýhodné vlastnosti, ako aj dobré výsledky, ktoré sa získali pri použití aktivovanej grafitovej elektródy, viedli nás k zámeru preskúšať použiteľnosť uhlíkových indikačných elektród pri neutralizačných titráciách v prostredí bezvodého pyridínu. S ohľadom na presnosť titrácie a strmú titračnú krivku je nevyhnutné vyplniť póry grafitického uhlíka inertnou impregnačnou látkou. Na tieto účely sa najčastejšie používa parafín, prípadne cerezín. Pri titráciách v prostredí pyridínu sú tieto látky v dôsledku vysokej rozpustnosti nevhodné. Preto sme ako materiál pre elektródy použili teflon plnený sadzami (ST elektróda), ďalej elektródu z elektrografitu EK 37, impregnovanú teflexom, a napokon sklovitý uhlík, ktorý je dostatočne hustý, takže ho netreba impregnovat.

Na obr. 1 je znázornená titrácia 5 ml 0,01 N kyseliny fenyleinchoínovej v 20 ml pyridínu s 0,1 N metanolátom sodným, indikovaná chemicky aktivovanou uhlíkovou ST elektródou (krivka A), neaktivovanou uhlíkovou ST elektródou (krivka B), sklenenou elektródou (krivka E), chemicky aktivovanou sklovitou uhlíkovou elektródou (krivka C) a zlatou elektródou (krivka D). Vždy sa použila rovnaká porovnávací elektróda. Titrácie rovnakého množstva kyseliny fenyleinchoínovej odmerným roztokom 0,1 N hydroxidu tributylmetylamónneho sú znázornené pri titrácii tými istými elektródami (obr. 2). Ako vidieť, najväčšiu zmenu  $\Delta E$  a teda aj

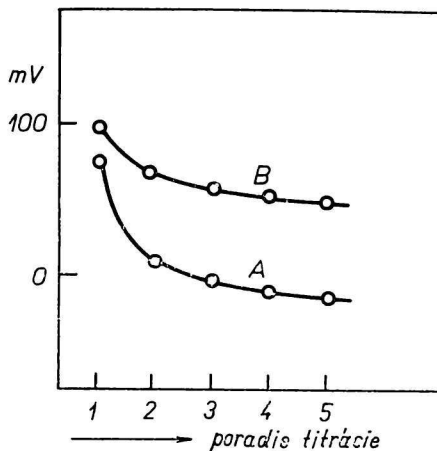


Obr. 2. Potenciometrická titrácia 5 ml 0,1 N kyseliny fenyleinchoínovej v prostredí 20 ml pyridínu s 0,1 N hydroxidom tributylmetylamónnym za použitia chemicky aktivovanej uhlíkovej ST elektródy (krivka A), neaktivovanej uhlíkovej ST elektródy (krivka B), chemicky aktivovanej sklovitej uhlíkovej elektródy (krivka C), zlatej elektródy (krivka D) a sklenej elektródy (krivka E).

najväčšiu citlivosť vykazuje elektróda zo sklovitého uhlíka. Pretože táto elektróda je málo dostupná, venovali sme v ďalšom hlavnú pozornosť uhlíkovým elektródam ST a EK 37. Tieto elektródy majú dosť podobné vlastnosti. Aktiváciou sa zväčšuje nielen posun potenciálu inflexie ku kladným hodnotám (v porovnaní s neaktivovanou elektródou), ale aj celková zmena  $\Delta E$ . Aktiváciou vzniknutý systém oxidačných produktov grafitu však nie je voči protofilnému prostrediu pyridínu a titračnému činidlu inertný. Pri opakovaných titráciách sa celková zmena  $\Delta E$  znižuje a rovnako ako potenciál inflexie sa blíži k hodnotám neaktivovanej elektródy (obr. 3 a 4). Treba poznamenať, že oxidačné produkty na povrchu grafitovej elektródy sa vytvárajú nielen chemickou oxidáciou, ale aj elektrochemickou anodičnou oxidáciou a takto aktivovaná elektróda vykazuje pri titráciách podobné vlastnosti, a to aj v prostredí pyridínu.



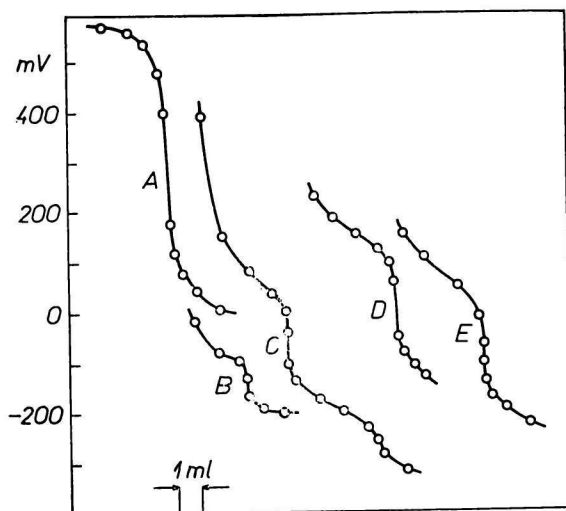
Obr. 3. Zmena potenciálového rozdielu  $\Delta E$  chemicky aktivovanej uhlíkovej ST elektródy pri opakovaných potenciometrických titráciách rovnakého množstva kyseliny fenylcinchonínovej metanolátom sodným (krivka A) a hydroxidom tributylmetylamónnym (krivka B).



Obr. 4. Zmena potenciálu inflexie chemicky aktivovanej uhlíkovej ST elektródy pri opakovaných potenciometrických titráciách rovnakého množstva kyseliny fenylcinchonínovej metanolátom sodným (krivka A) a hydroxidom tributylmetylamónnym (krivka B).

Z týchto poznatkov vyplýva potreba aktivácie elektródy pred každou titráciou. Neistota systému oxidových produktov na povrchu grafitu spôsobuje pomalšie ustáľovanie potenciálu obzvlášť v oblasti okolo bodu ekvivalencie.

Veľkosť zmeny  $E_{MN}$  pri titráciách rôznych kyselín v mierne diferencujúcom prostredí bezvodého pyridínu je znázornená na obr. 5. Kvantitatívne výsledky získané



Obr. 5. Potenciometrické titračné krivky s chemicky aktivovanou grafitovou indikačnou elektródou EK 37 kyslých látok s 0,1 N hydroxidom tributylmetylamónnym v prostredí pyridínu. A. 2,4,6-trinitrofenol; B. tymol; C. kyselina *p*-hydroxybenzoová; D. kyselina stearová; E. 3,5-dichlórfenol.

né pri stanovení na desiatich typových príkladoch sú zhrnuté v tab. 1. Titrácie sú dobre vyhodnotiteľné a presnosť dosahovaná vzhľadom na sklenú elektródu je dobrá. Chyba nepresahuje hranice titračnej chyby. V tab. 2 sú uvedené hodnoty potenciálových zmien  $\Delta E$  a potenciálov inflexie  $E_i$  na sklenú a grafitovú indikačnú elektródu. V tabuľke nie sú uvedené výsledky na sklovitú elektródu, ktorá dávala až o 50 % väčšie zmeny  $\Delta E$  pri titráciách s kvartérnou bázou a až o 100 % väčšie zmeny pri titráciách s metanolátom. Titrácie s elektródou EK 37 pri použití kvartérnej bázy sú v porovnaní so sklenou elektródou čo do veľkosti potenciálovej zmeny  $\Delta E$  len málo odlišné.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЯХ (III)  
УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В СРЕДЕ БЕЗВОДНОГО ПИРИДИНА

Ю. Берчик, З. Гладкий

Кафедра аналитической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Изучалась возможность применения химически активированных углеродных электродов (сажа, пропитанная тefлоном, электрографит EK 37, пропитанный тefлексом, и стеклообразный углерод) для определения при потенциометрических титрованиях кислых веществ в среде безводного пиридина. Перед каждым титрованием нижняя эффективная поверхность электрода очищалась тонкой стеклянной бумагой и химически активировалась погружением на три минуты в водный раствор 0,2-м  $\text{KMnO}_4$  в 0,5-м  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При активировании на поверхности электрода образуются вздутия, которые вызывают зависимость потенциала электрода от активности сольватированных протонов. Титровались следующие вещества: фенлцинонкарбоновая кислота, бензойная кислота, стеариновая кислота, фенллукусная кислота, *n*-гидроксибензойная кислота, *n*-нитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол, 3,5-дихлорфенол, тимол, серножислый атропин. Наиболее высокие потенциальные изменения по сравнению со стеклянными, а также золотым электродами проявляет между углеродными электродами электрод из стеклообразного углерода. Главное внимание уделялось химически активированному графитовому электроду, который более подходит для титрования с титрованным раствором метоксида натрия, чем стеклянный электрод. При титрованиях с титрованным раствором трибутилметиламмонийгидроксида получили одинаковые результаты, как и при титрованиях со стеклянным индикаторным электродом.

*Перевела Т. Диллингерова*

THE USE OF THE CARBON INDICATOR ELECTRODES  
IN NEUTRALIZATION POTENTIOMETRIC TITRATIONS (III)  
CARBON ELECTRODES IN THE MEDIUM OF ANHYDROUS PYRIDINE

J. Berčík, Z. Hladký

Department of Analytical Chemistry, Slovak Technical University,  
Bratislava

The possibility to use the chemically activated carbon electrodes (carbon black impregnated by teflon, electrographite EK 37 impregnated by teflex and glassy carbon) for indication in potentiometric titrations in anhydrous pyridine was examined. Before every titration the bottom active surface of the electrode was sandpapered by a finegrain

abrasive paper and activated chemically by immersing into the aqueous 0.2 M-KMnO<sub>4</sub> in 0.5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Substances formed during the activation process over the surface of the electrode made the electrode potential dependent upon the activity of solvated protons. Substances were titrated as follows: phenylcinchoninic acid, benzoic acid, stearic acid, phenylacetic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-nitrophenol, 2,4,6-trinitrophenol, 3,5-dichlorophenol, thymol, atropinium sulfate. Of carbon electrodes, the largest change in potential when compared with this of both glass and golden electrode exhibits the glassy carbon electrode. The main attention was payed to the chemically activated graphite electrode which was more convenient for titration with the volumetric solution of sodium methoxide than the glass electrode. The obtained results were found to be equal with these of glass electrode when titrations were done with volumetric solution of tributyl-methylammonium hydroxide.

*Translated by Z. Votický*

#### LITERATÚRA

1. Berčík J., *Chem. zvesti* **14**, 372 (1960).
2. Berčík J., Hladký Z., *Chem. zvesti* **17**, 95 (1963).
3. Berčík J., Čakrt M., *Chem. zvesti* **22**, 755 (1968).
4. Berčík J., Hladký Z., *Proceedings of the Analytical Conference*, 142. Budapest 1966.
5. Berčík J., Čakrt M., Derzsiová K., *Chem. zvesti* **22**, 761 (1968).
6. Tomiček O., Křepelka S., *Chem. listy* **47**, 526 (1953).
7. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **28**, 792 (1956).
8. Fritz J. S., Moye A. J., Richard M. J., *Anal. Chem.* **29**, 1685 (1957).
9. Sensabaugh A. J., Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **30**, 1445 (1958).
10. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **30**, 1447 (1958).
11. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **30**, 1450 (1958).
12. Maurmeyer R. K., Margosis M., Ma T. S., *Mikrochim. Acta* **1959**, 177.
13. Frind H., Busch A., *Chem.-Z.* **84**, 568 (1960).
14. Crabb N. T., Critchfield F. E., *Talanta* **10**, 271 (1963).
15. Banick W. M., Holzer R. A., *Anal. Chem.* **35**, 1413 (1963).
16. Fauth M. I., Frandsen M., Havlik B. R., *Anal. Chem.* **36**, 380 (1964).
17. Banerjee D. K., Fuller M. J., Chen H. Y., *Anal. Chem.* **36**, 2016 (1964).
18. McDonald J. C., *Anal. Chem.* **37**, 1170 (1965).
19. Banick W. M., Francis E. C., *Talanta* **13**, 979 (1966).
20. Fritz J. S., Gainer F., *Talanta* **13**, 939 (1966).
21. Fritz J. S., Lisicki N. M., *Anal. Chem.* **23**, 589 (1951).
22. Heiz R., *Dansk. Tidsk. Farm.* **26**, 69 (1952).
23. Greenhow E. J., Smith J. W., *Analyst* **84**, 457 (1959).
24. Stock J. T., Purdy W. C., *Lab. Practice* **11**, 32 (1962).
25. Jasinski T., Smagowski H., *Chem. Anal. (Warszawa)* **8**, 525 (1963).
26. Jasinski T., Korewa R., Smagowski H., *Chem. Anal. (Warszawa)* **9**, 655 (1964).
27. Jasinski T., Smagowski H., *Chem. Anal. (Warszawa)* **10**, 1321 (1965).
28. Harlow G. A., Noble C. M., Wyld G. E. A., *Anal. Chem.* **28**, 787 (1956).
29. Fijolka P., Lenz I., *Plaste u. Kautschuk* **7**, 169 (1960).
30. Thompson S. O., Chesters G., *Anal. Chem.* **36**, 655 (1964).
31. Yakubik M. G., Safranski L. W., Mitchell J., *Anal. Chem.* **30**, 1741 (1958).
32. Argensstein H., *Roczniki Chem.* **30**, 855 (1956).
33. Kozlenko F. N., *Ž. fiz. chim.* **33**, 1866 (1959).

34. Malmstadt H. V., Vassallo D. A., *Anal. Chem.* **31**, 206 (1959).
35. Stock J. T., Purdy W. C., *Chem. Revs.* **57**, 1159 (1957).
36. Redford-Ellis M., Kench J. E., *Anal. Chem.* **32**, 1803 (1960).
37. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích. Státní nakladatelství technické literatury*, Praha 1961.
38. Gyenes I., *Magyar Kem. Folyóirat* **62**, 237 (1956).

Do redakcie došlo 10. 4. 1968

*Adresa autorov:*

*Ing. Juraj Berčík, Ing. Zdeněk Hladký, CSc., Katedra analytickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*