

GRAFICKÁ METÓDA STANOVENIA INFLEXNÉHO BODU SYMETRICKEJ
POTENCIOMETRICKEJ TITRAČNEJ KRIVKY

R. KOHN, V. ZITKO

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V tejto štúdii sa zapodievame vypracovaním rýchlej a presnej grafickej metódy stanovenia inflexného bodu symetrických potenciometrických titračných kriviek a titračných kriviek im podobných. Celé vyhodnotenie titračnej krivky trvá len niekoľko sekúnd; dosiahnuté výsledky sú i pre ploché titračné krivky úplne zhodné s výsledkami, ktoré získame pomocou derivácie potenciometrickej titračnej krivky.

Bod ekvivalencie potenciometrickej titrácie sa môže stanoviť jednak grafickým alebo výpočtovým vyhodnotením potenciometrickej titračnej krivky, jednak priamo najrôznejšou experimentálnou technikou [1—5]. V našej práci sa budeme zaoberať len vyhodnocovaním potenciometrickej titračnej krivky.

V analytickej praxi sa veľmi často stretávame s tvarom potenciometrických kriviek, ktoré sú symetrické v okolí bodu inflexie alebo sú aspoň presne symetrickým titračným krivkám podobné. Ide napr. o väčšinu neutralizačných reakcií, o mnohé zrážacie reakcie a niektoré oxydačno-redukčné reakcie. Tento typ potenciometrických titračných kriviek je pre analýzu najvhodnejší, pretože bod ekvivalencie je prakticky totožný s bodom inflexie ($\max dE/dV$).

Najpresnejším spôsobom vyhodnotenia potenciometrickej titračnej krivky je zaiste grafické vyhodnotenie na základe stanovenia prvej derivácie krivky: $E = f(V)$. Z hodnôt elektromotorickej sily meraného článku E a ml pridaného činidla zostrojíme potenciometrickú titračnú krivku tak, aby sme vyrovnali všetky nerovnomernosti spôsobené nepresným odčítaním objemu roztoku, ktorým titrujeme, a zmeraním potenciálu.

Z hodnôt odčítaných na titračnej krivke stanovíme $\Delta E/\Delta ml$ a graficky znázorníme krivku $\frac{dE}{dV} = F(V)$, ktorej maximum odpovedá inflexnému bodu. Tento pracovný postup je obzvlášť potrebné použiť vtedy, ak nie je krivka v okolí bodu ekvivalencie symetrická [1].

Podobným spôsobom stanovuje grafickou metódou inflexný bod Grau [5], len s tým rozdielom, že vychádza zo závislosti $\frac{dV}{dE} = G(V)$. Výslednú krivku, ktorej minimum odpovedá inflexnému bodu, vyhodnocuje rovnakým spôsobom, ako sa vyhodnocujú konduktometrické titračné krivky.

Uvedené postupy vyhodnotenia potenciometrických titračných kriviek sú pomerne ťažké, a preto je snaha zjednodušiť stanovenie inflexného bodu.

Napríklad Hahn a Weiler [6] nezostrojujú titračnú krivku. V okolí bodu ekvivalencie stanovujú potenciál iba pre niekoľko rovnomerných, pokiaľ možno malých prídavkov činidla a výpočtom stanovujú bod inflexie z druhých rozdielov potenciálov. Rovnakú metódu navrhuje Fenwicková [7]. Obidve tieto metódy vyžadujú úplne symetrické titračné krivky v okolí bodu ekvivalencie a pokiaľ možno malé prídavky roztoku. Originálnu metódu pre výpočet inflexného bodu navrhuje Cavanagh [8], ktorý vychádza z 3—4 presne zmeraných potenciálov pre prísadu činidla v oblasti viacej vzdialenej od bodu ekvivalencie.

Pre exaktné stanovenie inflexného bodu je však potrebné narysovať pred vlastným vyhodnotením potenciometrickú titračnú krivku v okolí bodu ekvivalencie. Eliminujeme tak chyby v nepresnom odčítaní objemu titračného činidla a pri odčítaní potenciálu. Ak podľa metódy F. L. Hahna a G. Weilera pridávame v okolí bodu ekvivalencie rovnaké prídavky, napr. 0,10 ml, resp. 0,05 ml, môže sa nepresnosť v odčítaní tohto objemu (napr. $\pm 0,01$ ml) už podstatne prejaviť pri výpočte bodu ekvivalencie. Preto sú žiadúce metódy, ktoré umožnia rýchle a presné vyhodnotenie narysovanej potenciometrickej titračnej krivky.

Titračnú krivku $E = f(V)$ môžeme oveľa rýchlejšie vyhodnotiť graficky než pomocou stanovenia $dE/dV = F(V)$. Touto otázkou sa zaoberal Tubbs [9]. Navrhol tzv. metódu *koncentrických kruhov*, ktorá sa osvedčila na presné zistenie inflexného bodu, najmä asymetrických titračných kriviek. Metóda si vyžaduje určitú prax, ktorá je potrebná pri porovnaní zakrivenia ramien titračnej krivky s koncentrickými kružnicami.

V našej práci opisujeme nový grafický spôsob vyhodnotenia symetrických potenciometrických titračných kriviek a kriviek im podobných.

Experimentálna časť

1. Teoretická časť

V našej štúdii vychádzame z tejto úvahy:

Ak ľubovoľným bodom na jednom ramene symetrickej potenciometrickej titračnej krivky vedieme priamku tak, aby ju pretínala v troch bodoch, táto priamka vytína na ramenách titračnej krivky dve plochy (P_1 , P_2). Zo symetrie krivky vzhľadom na inflexný bod vyplýva, že v prípade rovnosti oboch plôch ($P_1 = P_2$) je priesečník priamky s krivkou v mieste maximálneho spádu identický s bodom inflexie. Každá iná priamka vedená zvoleným bodom vytína na ramenách titračnej krivky plochy, ktoré si nie sú rovné.

Opísaná grafická analýza je znázornená na diagrame 1.

Porovnaním troch príkladov grafického stanovenia bodu inflexie (diagram 1) ľahko si overíme, že už veľmi malá odchýlka priamky vedenej bodom A vyvolá značnú zmenu vo veľkosti plôch P_1 a P_2 , pričom jedna plocha sa zmenší a druhá sa zväčší. Na základe tejto skutočnosti stačí veľkosť plôch porovnať len *vizuálne*, a to aj v prípadoch značne plochých titračných kriviek. Platnosť tohto tvrdenia ľahko si môžeme overiť napr. porovnaním váh oboch plôch narysovaných na papieri o rovnomernej hrúbke, vystrihnutých a odvážených. Na diagrame 1 sú ďalej vyznačené krivky $dE/dV = F(V)$ a chyba, ktorej sa dopustíme, ak vedieme priamku mimo bodu inflexie.

Pri tomto spôsobe vyhodnotenia titračnej krivky netreba pri vlastnej titracii vykonať veľký počet meraní v bezprostrednej blízkosti bodu inflexie. Na rozdiel od iných metód pri vyhodnocovaní sa nevychádza hlavne z meraní v blízkosti inflexného bodu, ktoré sú zťažené najväčšou chybou, ale sa berie do úvahy pomerne väčšia časť titračnej krivky v okolí bodu ekvivalencie.

V praxi vyhodnocujeme potenciometrickú titráciu týmto spôsobom:

Narysujeme titračnú krivku a priložíme na ňu priesvitný papier, na ktorom je tušom vytiahnutá priamka. Priesvitným papierom s priamkou posunujeme a otáčame dovtedy, kým vymedzíme na ramenách titračnej krivky rovnaké plochy. Priesečník priamky

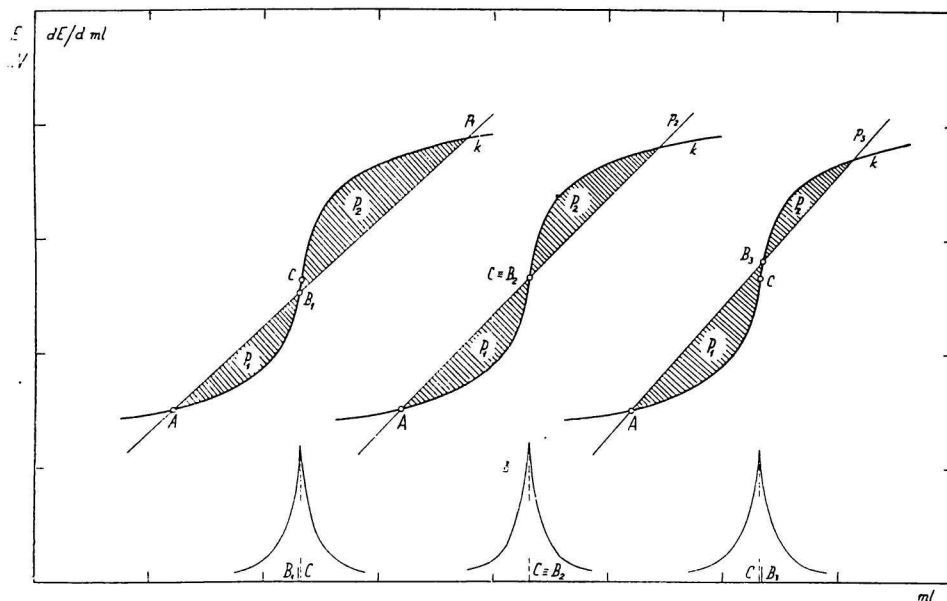


Diagram 1. Navrhovaná grafická metóda stanovenia inflexného bodu symetrickej potenciometrickej titračnej krivky.

na osi úsečiek: ml titračného činidla

na osi poradnic: potenciál meraného článku E v mV
 dE/dml

k potenciometrická titračná krivka

p priamka vedená bodom (A) titračnej krivky (k)

A ľubovoľne zvolený bod na titračnej krivke (k)

B priesečník priamky (p) a titračnej krivky (k)

C bod inflexie

P_1, P_2 plochy vymedzené priamkou (p) a titračnou krivkou (k)

s krivkou v mieste najväčšieho spádu určuje jej inflexný bod. Sklon priamky volíme podľa typu titračnej krivky. Uhol, ktorý zvierajú priamka s krivkou (s dotyčnicou v bode inflexie), nemá byť ani príliš veľký ani príliš malý. V prvom prípade sú menšie rozdiely vo veľkosti plôch, ak priamka neprechádza bodom inflexie, v druhom prípade je málo presný priesečník priamky s krivkou.

Pre značne plochú titračnú krivku je vhodné viesť priamku tak, aby s osou x zvierala uhol $\alpha = 35\text{--}50^\circ$. Pre strmšie titračné krivky lepšie vyhovuje uhol $\alpha = 45\text{--}60^\circ$.

Vyššie uvedený predpoklad, že priamka vedená bodom inflexie symetrickej potenciometrickej titračnej krivky vytína na ramenách krivky rovnaké plochy, môžeme si matematicky overiť.*

* Na matematickom dôkaze vyššie uvedeného predpokladu spolupracoval dr. František Krňan, odborný asistent Katedry matematiky Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave.

Na matematický dôkaz možno použiť funkciu

$$y = \lg \frac{ax}{c-x} = f(x), \quad a > 0, \quad c > 0,$$

definovanú v intervale $(0, c)$, ktorá má charakteristický priebeh symetrickej potenciometrickej titračnej krivky. (Na diagrame 2 je táto funkcia znázornená pre $a = c = 1$. Osi $+x$ sme dali smer zvisle nahor, osi $+y$ smer vodorovný doprava.)

Uvažovaná funkcia má jediný inflexný bod $I \left(\frac{c}{2}, \lg a \right)$. Dokážeme, že bod I je stredom súmernosti grafu funkcie

$$y = \lg \frac{ax}{c-x}$$

Dôkaz:

Zavedieme nové súradnice ξ, η vzťahmi:

$$x = \frac{c}{2} + \xi, \quad y = \lg a + \eta \quad (I)$$

(To znamená, že v súradnicovom systéme ξ, η je počiatok v bode I .) Danú funkciu prepíšeme do tvaru

$$y = \lg a + \lg \frac{x}{c-x}$$

a použijeme vzťahy (I). Dostávame:

$$\lg a + \eta = \lg a + \lg \frac{\frac{c}{2} + \xi}{\frac{c}{2} - \xi},$$

t. j.

$$\eta = \lg \frac{c + 2\xi}{c - 2\xi} = f(\xi) \quad (2)$$

Ak vo vzťahu (2) píšeme $(-\xi)$ namiesto ξ , dostávame:

$$f(-\xi) = \lg \frac{c - 2\xi}{c + 2\xi} = \lg \left(\frac{c + 2\xi}{c - 2\xi} \right)^{-1} = -\lg \frac{c + 2\xi}{c - 2\xi} = -f(\xi) = -\eta,$$

teda

$$f(-\xi) = -f(\xi) = -\eta$$

Ak na grafe funkcie $\eta = f(\xi)$ leží bod $M_0(\xi_0, \eta_0)$, leží na ňom aj bod $M'_0(-\xi_0, -\eta_0)$. Body M'_0, M_0 sú súmerne združené podľa stredú súmernosti I . Ak priamka $\eta = k\xi$ pretne náš graf v bode $M_0(\xi_0, \eta_0)$, pretne ho aj v bode $M'_0(-\xi_0, -\eta_0)$. To znamená, že v súmernosti podľa stredú I je ploche P_0 priradená plocha P'_0 a teda $P_0 = P'_0$.

Rovnosť plôch $P_0 = P'_0$ ľahko zistíme aj integrálom. Opäť označíme $\lg \frac{c + 2\xi}{c - 2\xi} = f(\xi)$.

Stačí dokázať, že

$$\int_{-\xi_0}^0 f(\xi) d\xi = - \int_0^{\xi_0} f(\xi) d\xi \quad (3)$$

za predpokladu, že $f(-\xi) = -f(\xi)$. Tento predpoklad sme už dokázali.

Substitúciou $\xi = -t$, $d\xi = -dt$ dostávame:

$$\int_{-\xi_0}^0 f(\xi) d\xi = \int_{\xi_0}^0 f(-t)(-dt) = \int_{\xi_0}^0 -f(t)(-dt) = \int_{\xi_0}^0 f(t) dt = - \int_0^{\xi_0} f(t) dt = - \int_0^{\xi_0} f(\xi) d\xi$$

Tým je dokázaná aj rovnosť plôch $P_0 = P'_0$.

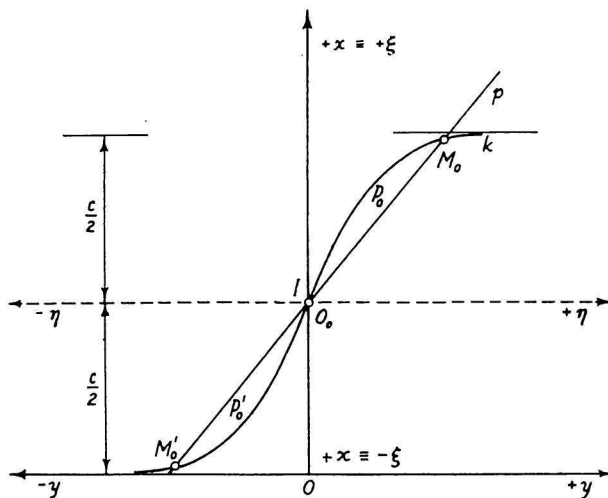


Diagram 2. Grafické znázornenie funkcie $y = \lg \frac{ax}{c-x}$.

na osi úsečiek: premenná $\pm y$, resp. $\pm \eta$

na osi poradníc: nezávisle premenná $+x$, resp. $\pm \xi$

k priebeh funkcie $y = \lg \frac{ax}{c-x}$, pre $a = 1$, $c = 1$

M_0, I, M'_0 priesečníky priamky (p) s krivkou (k)

I bod inflexie

P_0, P'_0 ... plochy vymedzené priamkou (p) a krivkou (k)

O počiatok pre súradnicový systém x, y

O_0 počiatok pre súradnicový systém ξ, η

2. Vlastná experimentálna časť

Navrhovaný spôsob stanovenia inflexného bodu potenciometrickej titračnej krivky, ktorý sme v predchádzajúcej časti teoreticky podložili, overili sme si na celom rade najrôznejších potenciometrických titračných kriviek. Išlo o experimentálny materiál, ktorý sme mali z našich prvých štúdií.

Chemikálie a prístroje

Použitá chemikálie boli preparáty *pro analysi*. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — vápenná voda — bola pripravená z čistého CaO . Cukrovápený roztok bol pripravený z vápna získaného pálením kvalitného cukrovarníckeho vápenca. Pred použitím bol roztok sfiltrovaný. Roztok invertného cukru sme pripravili inverziou roztoku sacharózy kyselinou soľnou na vriacom vodnom kúpeli. Priebeh inverzie sme sledovali polarimetricky. Ako zdroj CO_2 sme

použili bombu s kyslíčnikom uhlíčitým. Repná štava bola pripravená v laboratóriu difúziou.

Použili sme potenciometre zn. RADIOMETER a zn. IONOSCOPI (Zahradník). Pri potenciometrických titráciách uvedených v tab. 1 pod číslom 1—7 sme ako indikačnú elektródu použili antimónovú elektródu, pri pokusoch č. 8—9 striebornú elektródu a pri pokuse č. 10 platinovú elektródu. Porovnávacou elektródou bola vo všetkých prípadoch nasýtená kalomelová elektróda pri teplote 20 °C. Pri pokuse č. 8 a 9 bol elektrolytický mostík plnený 5 % roztokom KNO_3 .

Uvádzame stručný opis jednotlivých potenciometrických titrácií, ktoré sme použili na overenie navrhovanej metódy vyhodnotenia inflexného bodu.

Pri potenciometrických titráciách uvedených v tab. 1 sme použili tieto pracovné podmienky:

1. 50 ml ca 0,22 % H_3PO_4 bolo pri 20 °C titrované roztokom 1 N-NaOH na NaH_2PO_4 .
2. 50 ml ca 0,23 % H_3PO_4 bolo pri 20 °C titrované roztokom 1 N-NaOH na Na_2HPO_4 .
3. 50 ml ca 0,12 % H_3PO_4 bolo pri 20 °C titrované roztokom 0,043 N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vápennou vodou) na $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
4. 100 ml ca 0,10 % H_3PO_4 v roztoku invertného cukru (14,4 g/100 ml) bolo pri 60 °C titrované cukrovápenným roztokom (0,64 N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 15 % roztoku sacharózy).
5. 25 ml 1 N- $(\text{COOH})_2$ bolo pri 20 °C po zriedení destilovanou vodou titrované roztokom 1 N-NaOH.
6. 50 ml ca 0,95 N-NaOH bolo pri 20 °C titrované plynným CO_2 .
7. 100 ml ca 0,55 N-NaOH v 15 % roztoku sacharózy bolo pri 20 °C titrované plynným CO_2 .
8. Repná štava bola pri 85 °C progresívne predčerená vápenným mliekom na alkalitu 0,30 % CaO . K sfiltrovanej predčerenej štave bola pridaná prísada KCl tak, aby výsledný roztok vzhľadom na obsah KCl bol 0,035 N. 10 ml tejto štavý bolo zriedenou kyselinou octovou neutralizované na brómtymolovú modrú a pri 20 °C po zriedení destilovanou vodou titrované roztokom 0,020 N- AgNO_3 .
9. Rovnako ako ad 8, iba s tým rozdielom, že roztok vzhľadom na obsah KCl bol ca 0,30 N a titrovalo sa roztokom 0,15 N- AgNO_3 .
10. 15 ml 0,001 N- NH_4VO_3 + 5 ml 25 % H_3PO_4 bolo pri laboratórnej teplote po zriedení destilovanou vodou titrované roztokom 0,001 N- FeSO_4 .

Titraciu NaOH plynným CO_2 sme vykonali postupom opísaným v našej skoršej práci [10].

Výsledky a diskusia

Potenciometrické titračné krivky sme vyhodnotili:

1. graficky na základe derivácie titračnej krivky $dE/dV = F(V)$;
2. výpočtom podľa Hahna a Weilera [6]; metóda je totožná s metódou Fenwickovej [7]. Hodnoty potrebné na výpočet sme odčítali z titračnej krivky. Treba pripomenúť, že pri stanovení inflexného bodu priamo z nameraných hodnôt (bez rysovania titračnej krivky) nedostaneme také presné výsledky, ako keď odčítame hodnoty z narysovanej titračnej krivky;
3. grafickou metódou *koncentrických kruhov* podľa Tubbsa [9];
4. navrhovanou grafickou metódou na základe porovnania plôch vymedzených titračnou krivkou a priamkou, ktorá ju pretína v troch bodoch.

Výsledky merania zachycuje tab. 1. Pokusy označené číslom 1—7 opisujú neutralizačné reakcie najrozličnejšieho typu, pokusy č. 8—9 zrážacie reakcie a pokus č. 10 opisuje oxydačno-redukčnú reakciu.

Tabuľka 1

Označenie pokusu	Druh titrácie	Smernice krivky v inflex-nom bode dE/dml	Spotreba činidla v ml; bod ekvivalencie určený podľa				Chyba merania v % (základom je spotreba či-nidla stanovená z derivácie titračnej krivky)		
			derivácia (grafic-ky) V_d	Hahn a Weiler V_{H+W}	Tubbs V_T	Kohn a Zitko V_{K+Z}	Hahn a Weiler	Tubbs	Kohn a Zitko
1	$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4$	1450	1,125	1,125	1,126	1,125	0,00	+0,08	0,00
2	$H_3PO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2HPO_4$	1400	2,320	2,322	2,319	2,318	+0,09	—0,04	—0,09
3	$2 H_3PO_4 + 3 Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$ (vápenná voda)	38	40,80	40,80	40,75	40,70	0,00	—0,12	—0,24
4	$2 H_3PO_4 + 3 Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$ (v roztoku invertného cukru)	420	4,91	4,93	4,98	4,96	+0,41	+1,42	+1,02
5	$2 NaOH + (COOH)_2 \rightarrow (COONa)_2$	1400	24,81	24,82	24,84	24,82	+0,04	+0,12	+0,04
6	$2 NaOH + CO_2 (g) \rightarrow Na_2CO_3$	14	524	524	524	523	0,00	0,00	—0,19
7	$2 NaOH + CO_2 (g) \rightarrow Na_2CO_3$ (v roztoku sacharózy)	1,2	617	618	619	617	+0,16	+0,32	0,00
8	$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$ (v predčerenej repnej šťave)	230	17,69	17,69	17,68	17,69	0,00	—0,06	0,00
9	$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$ (v predčerenej repnej šťave)	1000	21,35	21,34	21,34	21,34	—0,05	—0,05	—0,05
10	$VO_3^- + Fe^{2+} + 4 H^+ \rightarrow VO^{2+} + Fe^{3+} + 2 H_2O$	1050	15,52	15,54	15,53	15,53	+0,12	+0,06	+0,06

V tab. 1 uvádzame spotrebu činidla určenú jednotlivými metódami, ako aj chyby stanovenia inflexného bodu v percentách. Za základ výpočtu chýb berieme stanovenie inflexného bodu grafickou derivačnou metódou.

Strmost titračných kriviek je charakterizovaná smernicou v inflexnom bode (dE/dml) a celkovou spotrebou činidla. Pri titrácii NaOH plynným CO_2 je zmena ΔE počítaná na 1 ml prirodzene veľmi malá, keďže celková spotreba plynu je 520—620 ml. Pre názornosť môžeme vypočítať maximálnu hodnotu $\Delta E/\Delta V$ pre interval $\Delta V = 20$ ml, čo zhruba odpovedá hodnote $\Delta E/\Delta V$ pre $\Delta V = 1$ ml pri celkovej spotrebe 26, resp. 31 ml činidla. V tomto prípade dostaneme pre pokus č. 6 $dE/dml = 280$ a pre pokus č. 7 $dE/dml = 24$. Pri pokusoch č. 1, 2, 4, 6, 8 a najmä pri pokusoch č. 3 a 7 ide o veľmi ploché titračné krivky. Ako ukazujú výsledky v tab. 1, dosiahli sme v týchto prípadoch veľmi dobrú zhodu so štandardnou metódou. Výnimkou je titrácia kyseliny fosforečnej cukrovápeným roztokom v prostredí invertného cukru, kde sme uvedenými metódami dostali výsledky o 0,4—1,4 % vyššie než štandardnou metódou. Táto chyba je zrejme spôsobená tvarom titračnej krivky.

Ak vypočítame priemernú relatívnu chybu uvedených pokusov (okrem pokusu č. 4) bez ohľadu na znamienko chyby, získame tieto výsledky:

Podľa metódy F. L. Hahna a G. Weilera (hodnoty potrebné na výpočet odčítame z narysovej titračnej krivky) dostaneme priemernú chybu 0,05 %, podľa metódy Ch. F. Tubbsa 0,09 % a podľa metódy, ktorú navrhujeme, 0,07 %.

V tab. 2 uvádzame dve série stanovenia iónov Cl^- titráciou roztokom $AgNO_3$ pre dve rozdielne koncentrácie roztokov. V prvej skupine ide o titráciu ca 0,035 N roztoku KCl v cukrovarníckej šťave. Titračné krivky, ako vyplýva z hodnoty dE/dml , sú dosť ploché. V druhej skupine meraní ide o titráciu ca 0,30 N roztoku KCl. V oboch skupinách je priemerná chyba pre jednotlivé metódy menšia než 0,05 %.

Pripomíname, že pri titráciách uvedených v tab. 1 a 2 potenciometrické titračné krivky neboli vo všetkých prípadoch dokonale symetrické. Väčšia alebo menšia odchýlka od symetrie sa však dala ťažko postrehnúť púhym okom a stala sa zrejmosťou iba pri narysovaní krivky $dE/dV = F(V)$.

Aby sme mohli lepšie posúdiť prednosti navrhovanej metódy, podrobnejšie rozoberieme ešte spôsob vyhodnotenia inflexného bodu podľa Hahna a Weilera a podľa Fenwickovej. Funkciu všeobecného tvaru $E = f(V)$, znázorňujúcu priebeh potenciometrickej titračnej krivky, možno v okolí inflexného bodu nahradiť funkciou $E = aV^3 +$

$+ bV^2 + cV + d$ [7], pre ktorú $\frac{d^2E}{dV^2}$ závisí lineárne od V . Metóda vypracovaná jednak

Hahnom a Weilerom, jednak Fenwickovou je založená práve na tomto princípe. Medzi kladnou a zápornou hodnotou druhej diferenciencie potenciálov a príslušnými spotrebami titračného činidla sa vykoná lineárna interpolácia na nulovú druhú diferencienciu potenciálov, ktorá zodpovedá inflexnému bodu titračnej krivky, a vypočíta sa príslušná spotreba činidla. Pre výpočet sa používa vzorec [7]:

$$V = V_2 - k \cdot \frac{D'}{D},$$

kde V = objem činidla v inflexnom bode,

V_2 = objem činidla pred inflexným bodom,

k = konštantný rozdiel medzi stanovenými bodmi V_1, V_2, V_3, V_4 ($V_2 - V_1 = V_3 - V_2 = V_4 - V_3 = k$),

D' = prvá z druhých diferencií potenciálov,

D = tretia diferenciencia potenciálov.

Tabuľka 2

Označenie pokusu	Druh titrácie	Smernice krivky v inflexnom bode dE/dml	Spotreba činidla v ml; bod ekvivalencie určený podľa				Chyba merania v % (základom je spotreba činidla stanovená z derivácie titračnej krivky)		
			derivácia (graficky) V_d	Hahn a Weiler V_{H+W}	Tubbs V_T	Kohn a Zitko V_{K+Z}	Hahn a Weiler	Tubbs	Kohn a Zitko
1	ca 0,035 N-KCl + 0,020 N-AgNO ₃ v repnej šťave progresívne predčerenej vápenným mliekom (vo filtráte)	230	17,69	17,68	17,69	17,69	—0,06	0,00	0,00
2		205	16,68	16,67	16,68	16,67	—0,06	0,00	—0,06
3		210	17,76	17,76	17,75	17,77	0,00	—0,06	+0,06
4		220	16,71	16,71	16,69	16,71	0,00	—0,12	0,00
5		230	17,69	17,69	17,68	17,69	0,00	—0,06	0,00
6	ca 0,30 N-KCl + 0,15 N-AgNO ₃ v repnej šťave progresívne predčerenej vápenným mliekom (vo filtráte)	750	21,35	21,35	21,35	21,35	0,00	0,00	0,00
7		670	20,21	20,21	20,20	20,20	0,00	—0,05	—0,05
8		1100	22,67	22,67	22,66	22,67	0,00	—0,04	0,00
9		1000	21,35	21,34	21,34	21,34	—0,05	—0,05	—0,05
10		870	20,15	20,15	20,16	20,16	0,00	+0,05	+0,05

Tabuľka 3

Označenie pokusu	Druh titrácie	Spotreba činidla v ml; bod ekvivalencie určený podľa									
		derivácia (graficky)	Hahna a Weilera, resp. Fenwickovej								
			I			II			III		
			V_d	k	V_{H+W}	$100 \cdot \frac{V_{H+W} - V_d}{V_d}$	k	V_{H+W}	$100 \cdot \frac{V_{H+W} - V_d}{V_d}$	k	V_{H+W}
4	$2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (v roztoku invert-ného cukru)	4,91	0,10	4,93	+0,41	0,20	4,93	+0,41	0,50	4,89	—0,41
5	$2 \text{NaOH} + (\text{COOH})_2 \rightarrow (\text{COONa})_2$	24,81	0,10	24,82	+0,04	0,20	24,84	+0,12	0,50	24,76	—0,20
9	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ (v predčerenej repnej šťave)	21,35	0,10	21,35	0,00	0,20	21,38	+0,14	0,30	21,42	+0,33
10	$\text{VO}_3^- + \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	15,52	0,10	15,51	—0,06	0,20	15,59	+0,42	0,30	15,59	+0,42
10/2	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ (v predčerenej repnej šťave)	20,15	0,10	20,15	0,00	0,20	20,19	+0,20	0,30	20,23	+0,40

Tabuľka 4

Označenie pokusu	Druh titrácie	Spotreba činidla v ml; bod ekvivalencie určený podľa									
		derivácia (graficky)	Hahna a Wejlera, resp. Fenwickovej; pre $k = 0,3$								
			I			II			III		
			V_d	V_2	V_{H+W}	$100 \cdot \frac{V_{H+W}-V_d}{V_d}$	V_2	V_{H+W}	$100 \cdot \frac{V_{H+W}-V_d}{V_d}$	V_2	V_{H+W}
4	$2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (v roztoku invertného cukru)	4,91	4,70	4,92	+ 0,20	4,80	4,96	+ 1,02	4,90	4,99	+ 1,62
5	$2 \text{NaOH} + (\text{COOH})_2 \rightarrow (\text{COONa})_2$	24,81	24,60	24,85	+ 0,16	24,70	24,84	+ 0,12	24,80	24,86	+ 0,20
2/2	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ (v predčerenej repnej šťave)	16,68	16,40	16,65	— 0,18	16,50	16,66	— 0,12	16,60	16,71	+ 0,18

Uvedená náhradná funkcia vystihuje priebeh potenciometrickej titračnej krivky iba v pomerne malom okolí inflexného bodu. Ak volíme väčšie prídavky činidla, dostávame sa do oblasti, kde sa náhradná funkcia odchyľuje od priebehu titračnej krivky a lineárna interpolácia vedie k chybným výsledkom, pretože $\frac{d^2E}{dV^2}$ je už kvadratickou alebo kubickou funkciou V . Na druhej strane malé prídavky činidla sú zatažené vysokou relatívnou chybou. Pre zvýšenie presnosti odporúča Fenwicková vykonať výpočet pre viac skupín bodov.

V tab. 3 a 4 uvádzame niekoľko údajov charakterizujúcich veľkosť chýb, ktorými je zatažená výpočtová metóda vyhodnocovania potenciometrických titračných kriviek. Poznamenávame, že tieto chyby sú menšie než chyby, ktoré sa môžu v skutočnosti vyskytnúť, pretože v každom prípade bola zostrojená celá krivka a hodnoty potrebné na výpočet boli odčítané z grafu, čím sa z veľkej časti eliminovali chyby stanovenia potenciálu v jednotlivých bodoch.

V tab. 3 sú uvedené výpočty spotreby v inflexnom bode pre rozličné typy potenciometrických titračných kriviek pre stále V_2 a rôzne k . Vidíme, že so vzrastajúcim k vzrastá rozdiel hodnoty vypočítanej a hodnoty stanovenej štandardnou metódou (deriváciou). V tab. 4 uvádzame hodnoty získané výpočtom pre $k = 0,3$ a rôzne V_2 . Chyba výpočtového stanovenia spotreby v inflexnom bode je tým väčšia, čím je inflexný bod menej symetricky položený medzi hodnotami V_2 a V_3 .

Z uvedených údajov vidieť, že výsledok značne závisí od voľby intervalu medzi jednotlivými meraniami, ako aj od zoskupenia meraní okolo inflexného bodu. Preto je výhodnejšie dať pri vyhodnocovaní potenciometrických titrácií prednosť grafickým metódam.

Treba pripomenúť, že metóda Hahnova a Weilerova je totožná s metódou, ktorú vypracovala Fenwicková, a nie je preto opodstatnené pokladať metódu Fenwickovej za výhodnejšiu, ako je to uvedené v niektorých prácach.

Na základe predloženého experimentálneho materiálu môžeme teda konštatovať, že navrhovaná grafická metóda stanovenia inflexného bodu sa plne osvedčila, a to aj pre veľmi ploché titračné krivky. Zistené hodnoty líšia sa od hodnôt stanovených grafickou derivačnou metódou v priemere o $\pm 0,07\%$. Tieto chyby stanovenia inflexného bodu sú vo väčšine prípadov menšie než chyby, ktorých sa možno dopustiť vlastným pracovným postupom.

Súhrn

Opísali sme rýchlu a presnú grafickú metódu stanovenia inflexného bodu symetrických a im podobných potenciometrických titračných kriviek. Metóda je založená na porovnaní plôch vymedzených titračnou krivkou a priamkou, ktorá ju pretína v 3 bodoch. Ak priamka prechádza inflexným bodom, vytínané plochy sú rovnaké, čo sa aj matematicky dokázalo. Pre porovnanie veľkosti plôch stačí len *vizuálny odhad*. Výsledky stanovenia inflexného bodu touto metódou sa pre niektoré reakcie neutralizačné, zrážacie a pre reakciu oxydačno-redukčnú porovnávali s výsledkami vyhodnotenia grafickou derivačnou metódou, grafickou metódou *koncentrických kruhov* podľa Tubbsa a výpočtovou metódou podľa Hahna a Weilera, resp. Fenwickovej. Chyba opísanej metodiky vzhľadom na grafickú derivačnú metódu ako základ

je v priemere menšia než $\pm 0,1$ %. Ďalej sa sledovali chyby výpočtovej metódy F. L. Hahna a G. Weilera, resp. F. Fenwickovej a poukázalo sa na prednosť navrhovanej grafickej metódy.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ПЕРЕГИБА СИММЕТРИЧНОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ТИТРОВАЛЬНОЙ КРИВОЙ

P. KOHN, V. ZITKO

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Описан скорый и точный графический метод определения точки перегиба симметрических и им подобных потенциометрических титровальных кривых. Метод основан на сравнении площадей определенных титровальной кривой и прямой, которая пересекает ее в трех точках. Если прямая переходит точкой перегиба, то определенные площади равны между собой, что было тоже подтверждено математическим путем. К сравнению площадей достаточна визуальная оценка. Результаты определения точки перегиба этим методом некоторых реакций нейтрализации, осаждения и реакции окислительно-восстановительной, были сравнены с результатами приобретенными графическим деривационным методом, графическим методом «концентрических кругов» по Ту б б с у и математическим методом по Хану и Вейлеру, или Фенwickовой. Ошибка описанного метода при сравнении его с графическим деривационным методом как основанием в среднем меньше как $\pm 0,1$ %. Также был проверен математический метод по Хану и Вейлеру или Фенwickовой и было показано преимущество предложенного графического метода.

Поступило в редакцию 22. 8. 1957 г.

GRAPHISCHE METHODE DER BESTIMMUNG DES INFLEXIONS-PUNKTES EINER SYMMETRISCHEN POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONSKURVE

R. KOHN, V. ZITKO

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit beschreiben die Autoren eine rasche und genaue graphische Methode der Bestimmung des Inflexionspunktes symmetrischer und diesen ähnlicher potentiometrischer Titrationskurven. Diese Methode besteht in dem Vergleich der durch die Titrationskurve und eine Gerade, welche diese Kurve in drei Punkten durchschneidet, umgrenzten Flächen. Geht die Gerade durch den Inflexionspunkt hindurch, sind die beiden umgrenzten Flächen gleich gross, was auch mathematisch nachgewiesen wurde. Zum Vergleich der Grösse der Flächen genügt nur eine *visuelle Schätzung*. Die Ergebnisse der Bestimmung des Inflexionspunktes durch diese Methode für einige

Neutralisationsreaktionen, Fällungsreaktionen und für eine Oxydations-Reduktionsreaktion wurden mit den Auswertungsergebnissen mittels der Methode der graphischen Derivation, der graphischen Methode der *konzentrischen Kreise* nach Tubbs und der numerischen Methode nach Hahn und Weiler, resp. Fenwick verglichen. Der Fehler der beschriebenen Methodik im Vergleich zur Methode der graphischen Derivation als Basis ist im Durchschnitt kleiner als $\pm 0,1\%$. Ferner wurden die Fehler der numerischen Methode von Hahn und Weiler, resp. Fenwick, untersucht und auf den Vorzug der vorgeschlagenen graphischen Methode hingewiesen.

In die Redaktion eingelangt den 22. 8. 1957

LITERATÚRA

1. Böttger W. a spolupracovníci, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie III*, Leipzig 1939, 596. — 2. Müller E., *Die elektrometrische Massanalyse*, Dresden—Leipzig 1944. — 3. Kolthoff I. M., *Potentiometric titrations*, New York 1949. — 4. Dušinský G., Gruntová Z., *Potenciometrické titrácie vo farmácii a príbuzných odboroch*, Bratislava 1956. — 5. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria*, Bratislava 1957. — 6. Hahn F. L., Weiler G., *Z. anal. Chem.* **69**, 417 (1926); ref. [1]. — 7. Fenwick F., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **4**, 144 (1932). — 8. Cavanagh B., *J. Chem. Soc. (London)* **1927**, 2207; **1928**, 843; **1930**, 1425; ref. [1]. — 9. Tubbs Ch. F., *Anal. Chem.* **26**, 1670 (1954). — 10. Kohn R., Vašátko J., *Chem. zvesti* **11**, 84 (1957).

Došlo do redakcie 22. 8. 1957