

# Anwendung von Kohlenstoffindikationselektroden bei potentiometrischen Neutralisationstitrationen. V. Kohlenstoffelektroden im Medium von wasserfreiem Dimethylformamid

J. BERČÍK, Z. HLADKÝ und M. ČAKRT

*Institut für analytische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava 1*

Eingegangen am 27. Februar 1970

Es wurde die Brauchbarkeit aktivierter und mit Epoxidharz imprägnierter Kohlenstoffelektroden als Indikationselektroden bei potentiometrischen Titrationen saurer Stoffe im Medium wasserfreien Dimethylformamids einer Prüfung unterzogen. Die dazu benutzte Graphitelektrode wurde durch Oxydation mittels 0,2 M-KMnO<sub>4</sub> in 0,5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und hierauf durch Reduktion mittels 0,05 M-SnCl<sub>2</sub> in 1 M-HCl aktiviert. Mit 0,1 M Natriummethylat oder mit 0,1 M Tetrabutylammoniumhydroxid wurden folgende Säuren titriert: Phenyleinchoninsäure, Benzoesäure, *o*-Aminobenzoesäure, *p*-Aminobenzoesäure, Diäthylbarbitursäure, *p*-Aminosalicylsäure, Amidosulfonsäure und Palmitinsäure, sowie auch Phenylhydrazoniumchlorid, *p*-Nitrophenol, Chlorwasserstoff, Pentachlorthiophenol und 2-Thio-6-azathymine. Die Standardabweichung der einzelnen Bestimmung für eine Menge von 1 mVal betrug 1,8  $\mu$ Val und der systematische Fehler +1,9  $\mu$ Val.

The applicability of the activated carbon electrodes impregnated with epoxide resin functioning as indication electrodes in potentiometric titrations of acid substances in the medium of anhydrous dimethylformamide was investigated. The graphite electrode was activated by the oxidation with 0.2 M-KMnO<sub>4</sub> in 0.5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and following reduction with 0.05 M-SnCl<sub>2</sub> in 1 M-HCl. Phenyleinchoninic, benzoic, *o*-aminobenzoic, *p*-aminobenzoic, diethylbarbituric, *p*-aminosalicylic, amidosulfonic, and palmitic acids as well as phenylhydrazonium chloride, *p*-nitrophenol, hydrogen chloride, pentachlorothiophenol and 2-thio-6-azathymine were titrated with 0.1 M sodium methoxide or 0.1 M tetrabutylammonium hydroxide. The standard deviation and systematic error for the amount of 1 mval was 1.8  $\mu$ val and +1.9  $\mu$ val, respectively.

Die aktivierte Graphitelektrode kann man bei potentiometrischen Neutralisationstitrationen in Wasser, im Medium wasserfreier Essigsäure, im Gemisch von Äthylenglykol und Aceton, in Methyläthylketon, in Pyridin, in Essigsäureanhydrid und in Acetonitril verwenden [1–7]. Dimethylformamid (DMF) stellt ein gutes Lösungsmittel für viele organische und anorganische Stoffe dar, das häufig für alkalimetrische Titrationen von in Wasser unlöslichen Stoffen Verwendung findet. Die Charakteristik und eine Übersicht über die Verwendung des DMF befindet sich in den Arbeiten [8–10]. Als Indikationselektrode in diesem Medium pflegt man am häufigsten die Glaselektrode in Betracht zu ziehen, weniger oft die Platinelektrode, selten die Antimon- und Wasserstoffelektrode [11–16].

## Experimenteller Teil

Es wurden verschiedene Arten von Elektrographit verwendet, wie dies in analoger Weise in der Arbeit [7] geschehen ist, imprägniert mittels eines gegen die Wirkung des DMF widerstandsfähigen Epoxidharzes. Die Kohlenstoffelektroden wurden durch Oxydation mittels einer Lösung von 0,2 M-KMnO<sub>4</sub> in 0,5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und durch Reduktion mittels einer Lösung von 0,05 M-SnCl<sub>2</sub> in 1 M-HCl aktiviert, u. zw. in der gleichen Weise wie in der Arbeit [7]. Zum Vergleich wurde eine Hochohmglaselektrode SEV 2 (LP, Prag) benutzt, die in Wasser eingetaucht und in wasserfreies DMF übertragen wurde. Als Bezugslektrode diente eine wäßrige gesättigte Kalomelektrode mit einer Brücke für das wasserfreie Medium, so wie eine solche in der Arbeit [6] zur Verwendung gelangte.

DMF wurde nach einer vorangegangenen Destillation mittels wasserfreien MgSO<sub>4</sub> getrocknet und durch wasserfreies aktiviertes Aluminiumoxid für Chromatographie filtriert. Hierauf wurde es in einer Argon-Atmosphäre im Vakuum destilliert, wobei die Fraktion Kp. 32°C bei 8 Torr aufgefangen wurde. Der Wassergehalt, ermittelt nach der Methode von K. Fischer, war kleiner als 0,01%. Dieses Lösungsmittel wies keinerlei Gehalt an titrierbaren sauren oder basischen Stoffen auf. Die Maßlösungen 0,1 N Natrium-methylat und 0,1 N Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) wurden unter Zuhilfenahme eines Verfahrens hergestellt, wie dieses in der Arbeit [6] erläutert wird. Die Lösung des Tetrabutylammoniumhydroxids wurde mittels Hindurchlaufenlassens durch eine Säule des Anionenaustauschers Dowex 1X4 200–400 mesh (Fluka, BRD) im OH-Zyklus gereinigt; das verwendete Dowex wurde mittels wasserfreien Methanols und Benzols entwässert. Die hergestellte TBAH-Lösung enthielt keine beeinträchtigenden Mengen an Carbonaten. Die Maßlösungen wurden in Büretten aufbewahrt, die vor der Wirkung der Luftfeuchtigkeit und des Kohlendioxids geschützt werden. Die genaue Konzentration der Maßlösungen wurde durch potentiometrische Titration einer Bezugssubstanz, u. zw. der Phenyleinchroninsäure, im Medium von DMF bestimmt. Die Lösungen der zu bestimmenden Stoffe wurden aus reinsten Präparaten durch Auflösen einer Einwaage in wasserfreiem DMF hergestellt.

Die benutzte Apparatur, das Meßgerät und das Arbeitsverfahren werden in der Arbeit [6] beschrieben.

## Ergebnisse und Diskussion

Der Verlauf der Titrationskurven von 1 mVal Phenyleinchroninsäure mit Natrium-methylat, gegebenenfalls mit TBAH, unter Verwendung verschiedener Indikations-elektroden, wird in Abb. 1 veranschaulicht. Bei sämtlichen Titrationen wurden die Gesamtänderungen  $\Delta E$ ,  $\Delta E/\Delta V$  und  $E_i$  ausgewertet. Die verschiedenen Kohlenstoff-arten weisen bei gleicher Aktivierung die genannten Kennziffern als identisch auf, allerdings üben die unterschiedlichen Aktivierungsverfahren auf sämtliche der angeführten Kriterien einen wesentlichen Einfluß aus. Vom Gesichtspunkt der Brauchbarkeit dieser Titrationsmethode stellt die Geschwindigkeit der Stabilisierung des Potentials nach Zugabe des Titrierreagens ein bedeutsames Kriterium dar. Die rascheste Stabilisierung wurde bei der Kohlenstoffelektrode EK 25 festgestellt, die nach einer Voroxydation mittels einer sauren Permanganatlösung durch eine Zinn(II)-chloridlösung reduziert wurde.

Das Potential einer in dieser Weise aktivierten Elektrode wird vor allem rasch stabilisiert und ist gut reproduzierbar, auch wenn die Gesamtänderung des  $\Delta E$  zum Unterschied von der Arbeit [7] weniger vorteilhaft erscheint als bei anderen Aktivierungsverfahren. Wie aus Polarisationskurven hervorgeht, wird dies durch

die Beseitigung der dünnen  $\text{MnO}_2$ -Schicht von der Elektrodenoberfläche verursacht [17], infolgedessen indiziert die Elektrode die Änderung der Aktivität der solvatisierten Protonen in der Lösung lediglich durch das Vorhandensein jener Oxydationsprodukte des Graphits, die an der Oberfläche verbleiben. Das gebildete Indikationssystem ist nicht widerstandsfähig gegen die Wirkung des Titriermediums

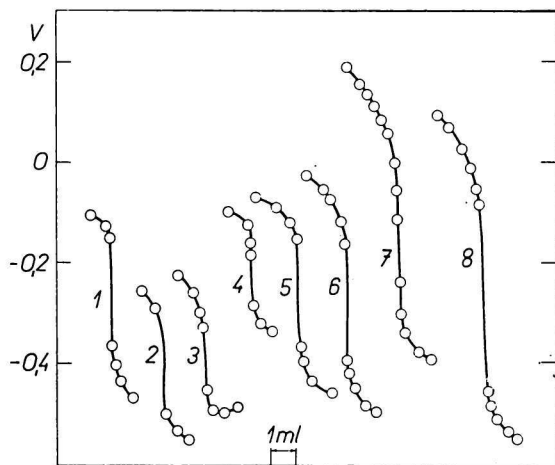


Abb. 1. Verlauf der Titrationskurven in der Umgebung des Äquivalenzpunktes bei der Titration von 1 mVal Phenyleinchoninsäure in 20 ml DMF.

1. Goldelektrode; 2. glasartige Kohlenstoffelektrode; 3. Glaselektrode; 4. Graphitelektrode EK 25, nichtaktiviert; 5. Graphitelektrode EK 25, oxydiert mit einer sauren Lösung von Kaliumpermanganat und reduziert mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid; 6. glasartige Kohlenstoffelektrode, nichtaktiviert; 7. glasartige Kohlenstoffelektrode, aktiviert mit einer sauren Lösung von Kaliumpermanganat; 8. Graphitelektrode EK 25, aktiviert wie bei 7.

In den Fällen 1 und 2 wurde mit TBAH titriert, in den übrigen Fällen wurde hierzu Natriummethylat verwendet.

und bei den folgenden Titrationen verringert sich die Gesamtänderung  $\Delta E$  und ändert sich auch die Lage des Inflexionspunktes der Titrationskurve. Obgleich diese Änderung im Vergleich mit der nur durch Oxydation aktivierten Elektrode geringer ist, ergibt sich die Notwendigkeit, die Elektrode vor einer jeden Titration aufs neue zu aktivieren. Glasartiger Kohlenstoff, der auch ohne Aktivierung verhältnismäßig gut entwickelte Titrationskurven gibt (Abb. 1, Kurve 6), stellt kein laufend erhältliches Material dar.

Die quantitativen Ergebnisse der Bestimmung einiger Modellschubstanzen werden in Tabelle 1 und 2 angeführt. Die Reproduzierbarkeit wurde auf der Grundlage von 10 Bestimmungen von je 1 mVal der Phenyleinchoninsäure für Titrationen mit Natriummethylat und mit Tetrabutylammoniumhydroxid festgestellt. Die Standardabweichung der einzelnen Bestimmung erreichte den Wert von  $1,9 \mu\text{Val}$  und  $1,8 \mu\text{Val}$  bei der Indikation mit der Glas- bzw. mit der Kohlenstoffelektrode und ist für beide Titrierreagenzien praktisch gleich.

Tabelle 1

Ergebnisse der Titrationsen in DMF mit einer Maßlösung von Natriummethylat

| Stoff                          | Berechnet<br>[mVal] | Gefunden<br>[mVal] | Unterschied<br>[mVal] | Inflexionspotential<br>[mV] |                                | Änderung der<br>Spannung $\Delta E$<br>[mV] |                                |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|
|                                |                     |                    |                       | Glas-<br>elektrode          | Graphit-<br>elektrode<br>EK 25 | Glas-<br>elektrode                          | Graphit-<br>elektrode<br>EK 25 |
| Phenylhydrazonium-<br>chlorid* | 1,007               | 1,009              | 0,002                 | -250                        | -575                           | 370                                         | 480                            |
| Phenyleinchoninsäure           | 1,000               | 1,001              | 0,001                 | -300                        | -380                           | 100                                         | 350                            |
| <i>o</i> -Aminobenzoesäure*    | 0,985               | 0,986              | 0,001                 | -350                        | -460                           | 100                                         | 250                            |
| <i>p</i> -Aminobenzoesäure*    | 0,987               | 0,989              | 0,002                 | -350                        | -460                           | 100                                         | 250                            |
| Diäthylbarbitursäure*          | 0,987               | 0,990              | 0,003                 | -400                        | -475                           | 70                                          | 205                            |
| Benzoesäure*                   | 1,000               | 1,001              | 0,001                 | -375                        | -450                           | 150                                         | 260                            |
| <i>p</i> -Nitrophenol          | 1,001               | 1,004              | 0,003                 | -360                        | -475                           | 70                                          | 250                            |
| Pentachlorthiophenol**         | 0,498               | 0,500              | 0,002                 | -280                        | -475                           | 390                                         | 360                            |

\* Bei der Titration entsteht ein Niederschlag des Titrationsproduktes.

\*\* Titriert in einer Argon-Atmosphäre und nur 0,5 mVal. Der Stoff ist nur begrenzt löslich.

Tabelle 2

 Ergebnisse der Titrationsen in DMF mit einer Maßlösung von Tetrabutylammonium-  
hydroxid

| Stoff                       | Berechnet<br>[mVal] | Gefunden<br>[mVal] | Unterschied<br>[mVal] | Inflexionspotential<br>[mV] |                                | Änderung der<br>Spannung $\Delta E$<br>[mV] |                                |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|
|                             |                     |                    |                       | Glas-<br>elektrode          | Graphit-<br>elektrode<br>EK 25 | Glas-<br>elektrode                          | Graphit-<br>elektrode<br>EK 25 |
| Chlorwasserstoff            | 1,128               | 1,130              | 0,002                 | -190                        | -210                           | 600                                         | 620                            |
| Phenyleinchoninsäure        | 1,000               | 1,001              | 0,001                 | -350                        | -250                           | 250                                         | 320                            |
| Benzoesäure                 | 1,000               | 1,001              | 0,001                 | -425                        | -450                           | 160                                         | 230                            |
| Diäthylbarbitursäure        | 1,003               | 1,007              | 0,004                 | -490                        | -460                           | 100                                         | 140                            |
| Palmitinsäure               | 1,010               | 1,011              | 0,001                 | -450                        | -450                           | 140                                         | 180                            |
| <i>o</i> -Aminobenzoesäure  | 1,003               | 1,004              | 0,001                 | -425                        | -460                           | 180                                         | 190                            |
| <i>p</i> -Aminosalicylsäure | 0,899               | 0,901              | 0,002                 | -320                        | 300                            | 500                                         | 550                            |
| Amidosulfonsäure            | 1,034               | 1,035              | 0,001                 | -400                        | -350                           | 550                                         | 500                            |
| 2-Thio-6-azathymin          | 1,023               | 1,023              | 0,000                 | -425                        | -450                           | 180                                         | 200                            |

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse der Titrationsen, die gleichlaufend mit der Glaselektrode und mit der aktivierten Graphitelektrode indiziert wurden, konnte bei der Graphitelektrode ein systematischer Fehler festgestellt werden, der  $+1,9 \mu\text{Val}$  beträgt und der in den Grenzen des zufälligen Fehlers für die Glaselektrode gelegen ist.

## Literatur

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 Chemistry*, Vol. 2, S. 142. Budapest. 1966.
5. Berčík J., Čakrt M., Derzsiová K., *Chem. Zvesti* **22**, 761 (1968).
6. Berčík J., Hladký Z., *Chem. Zvesti* **22**, 768 (1968).
7. Berčík J., Čakrt M., Hladký Z., *Chem. Zvesti* **24**, 290 (1970).
8. Rusina A., *Chem. Listy* **59**, 198 (1956).
9. Reid D. S., Vincent C. A., *J. Electroanal. Chem.* **18**, 427 (1968).
10. Breant M., Demange-Guérin G., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2935.
11. Juillard J., *Thèses Fac. Sci.*, Univ. Clermont-Ferrand, 1968.
12. Allen J., Geddes E. T., *J. Pharm. Pharmacol.* **9**, 990 (1957).
13. Maurmeyer R. K., Magrois M., Ma T. S., *Mikrochim. Acta* **1959**, 177.
14. Stamey T. W., Christian L., *Talanta* **13**, 144 (1966).
15. Dzjuba N. P., Izmailov N. A., *Ukr. Chim. Ž.* **31**, 403 (1965).
16. Demange-Guérin G., Badoz-Lambling J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 3277.
17. Berčík J., unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von K. Ullrich