

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz SYKUT i Józef ZAJDEL

O oscylometrycznym oznaczaniu soli słabych zasad wobec wolnych kwasów

Об определении высокочастотным методом солей слабых оснований в присутствии свободных кислот

Über die Hochfrequenztitration der Salze von schwachen Basen neben freien Säuren

Metoda ilościowego oznaczania substancji w obwodach drgających o dużej częstotliwości (oscylometria) jest techniką pomiarową, której rozwój przypada na lata powojenne. A n d e r s e n (1) podaje, że do wyznaczenia punktów równoważnikowych w analizie miareczkowej zastosował ją po raz pierwszy J e n s e n w r. 1938. Szersze zainteresowanie tą metodą nastąpiło po pierwszych publikacjach B l a c k e ' a (2) oraz J e n s e n a i P a r r o c k a (3).

Podstawowymi urządzeniami stosowanymi w oscylometrii są lampowe generatory drgań o częstotliwości rzędu od kilku do kilkuset MHz. Istotną cechą metody jest to, że naczynko z roztworem oznaczanej substancji wprowadzane jest w obwód drgający generatora i uczestniczy w jego pracy. Wraz ze zmianą składu roztworu w naczynku, idącą w parze z miareczkowaniem, mogą być obserwowane, w zależności od użytego przyrządu, zmiany częstotliwości, napięć lub prądów. Wykres miareczkowania oscylometrycznego ma charakter bardziej złożony niż wykres miareczkowania konduktometrycznego (4). Punkt przecięcia krzywych oscylometrycznych służy za podstawę do wyznaczenia punktu równoważnikowego. Naczynko z roztworem miareczkowanym można wprowadzać do obwodu drgającego w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku stosuje się na zewnątrz naczynka okładki tworzące kondensator, który stanowi pojemność lub część pojemności obwodu drgają-

cego — jest to oscylometria typu pojemnościowego (5). W drugim przypadku na zewnątrz naczynka znajduje się uzwojenie, spełniające w obwodzie drgającym rolę indukcyjności. W tym przypadku mówi się o oscylometrii typu indukcyjnego. Przebieg krzywych miareczkowania łączy się ściśle z typem użytego naczynka oraz z wielkościami mierzo-
nymi w pracującym układzie.

Teoria pomiarów oscylometrycznych była tematem licznych prac (1—7). Z całością zagadnienia i osiągnięciami w tej dziedzinie do r. 1957 zapoznaje monografia Kruze go i Hubera (8). W piśmiennictwie polskim na uwagę zasługuje artykuł Sobczyka (9), syntetycznie omawiający założenia teoretyczne oscylometrii jak też budowę aparatury oraz przykłady i możliwości zastosowań (62 pozycje piśmiennictwa).

Badanie przebiegu konduktometrycznego miareczkowania słabych kwasów i zasad oraz reakcji wypierania słabych kwasów i zasad z ich soli było tematem prac Kolthoffa (10, 11, 12).

Jak wiadomo, położenie punktu równoważnego (skrót PR) i przebieg krzywych konduktometrycznych w pobliżu PR w przypadku miareczkowania słabych zasad lub wypierania ich z soli zależy od stałej równowagi K_b i stężenia C . Czynniki te określają możliwość przeprowadzenia tego rodzaju oznaczeń i ich dokładność.

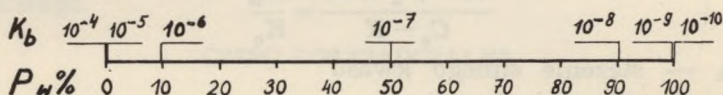
Dyskusję tego zagadnienia przy konduktometrycznym oznaczaniu soli słabych kwasów przeprowadził Kolthoff (12), podając jako granice stosowalności $K_a = 5 \cdot 10^{-4}$ dla 0,1 n roztworów i odpowiednio $5 \cdot 10^{-5}$ dla 0,01 n i $5 \cdot 10^{-6}$ przy 0,001 n roztworach. Równocześnie podkreślił on, że wymienioną metodę zastosować można także i do oceny ostrości PR przy oznaczaniu soli słabych zasad. W pracy tej omówiony był punkt równoważnikowy otrzymywany przy miareczkowaniu samych soli. Z praktyki laboratoryjnej wiadomo, że bardzo często spotykamy się z roztworami soli słabych zasad, zawierających wolny kwas. Dlatego też problem oznaczania słabych zasad, istniejących w postaci soli w roztworach obok wolnego kwasu, jest tematem niniejszej pracy. Możliwość oscylometrycznego miareczkowania tego rodzaju mieszanin nie była dotychczas określona.

Przy miareczkowaniu mieszaniny mocnego kwasu i soli słabej zasady z mocnym kwasem wykres składa się z trzech odcinków przedzielonych dwoma punktami równoważnymi. Pierwszy odcinek odpowiada neutralizacji nadmiaru wolnego kwasu z PK I, środkowy — reakcji wypierania słabej zasady przez silną z PK II, a trzeci — nadmiarowi ługu. Zjawiskiem utrudniającym dokładne wyznaczenie PK I jest hydroliza soli, a PK II — dysocjacja słabej zasady. Z góry wiadomo, że PK I jest źle wyznaczalny dla bardzo słabych zasad, a PK II dla dość mocnych, dlatego też należy zastanowić się nad ogólnymi warunkami wyznaczalności tych

punktów w zależności od K_b i C . Pewną dodatkową komplikację zagadnienia wyznaczalności PR stanowi krzywoliniowy przebieg krzywych oscylometrycznych, przez co interpolacja ogranicza się do bliskiego otoczenia PR. Zjawiskiem korzystnym natomiast jest fakt, że PR na krzywych oscylometrycznych zaznacza się wyraźniej niż na konduktometrycznych.

Tabela 1

K_b	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}
P w %	0,09	0,99	0,09	50	90,91	99,01	99,91



Ryc. 1. Położenie punktu przy $\text{pH} = 7$ na odcinku wypierania w zależności od stałej dysocjacji zasady (P — ilość wypartej zasady w %)

Ilustrację ostrości I i II PR stanowić może także położenie punktu o $\text{pH} = 7$ na odcinku wypierania w zależności od stałej K_b . Ryc. 1 i tab. 1 podają położenie tego punktu dla zasad o K_b od 10^{-4} do 10^{-10} (P — ilość wypartej zasady w procentach). Jeśli punkt ten leży na samym początku lub końcu odcinka, to II lub I PR jest nie ostry. W pewnym przedziale środkowym oba punkty są oczywiście wyznaczalne.

Porównanie wzorów na stopień hydrolizy β i stopień dysocjacji α prowadzi do wniosku, że w przypadku zasady o stałej dysocjacji 10^{-7} wyznaczalność obu punktów równoważnikowych jest jednakowo dokładna, gdyż $\alpha = \beta$. Ponieważ α i β takiej zasady ($K_b = 10^{-7}$) przy stężeniu 0,1 n wynosi ca 0,1 %, należy przypuszczać, że wyznaczenie obu punktów równoważnych będzie dokładne.

Zakładając, że granicą wyznaczalności obu PR jest warunek $\alpha \leq 1\%$ i $\beta \leq 1\%$, znajdujemy jako graniczne wartości stałej dysocjacji $10^{-5} \geq K_b \geq 10^{-9}$ dla 0,1 n roztworów i odpowiednio $10^{-6} \geq K_b \geq 10^{-8}$ dla 0,01 n roztworów.

Do podobnych wniosków można dojść opierając się na sposobie oceny ostrości PR, zastosowanemu przez Kolthoffa (12). Jednak ze względu na różnicę w przebiegu wykresów konduktometrycznych i oscylometrycznych warunek wyznaczalności każdego z PR musi być inaczej sformułowany, a mianowicie:

I PR będzie jeszcze dokładnie wyznaczalny dla zasady o takiej stałej K_b , jeżeli w odległości 4 % przed nim, licząc na zawartość soli, wzrost

przewodnictwa roztworu wywołany hydrolizą odpowiadać będzie 0,5% przewodnictwa roztworu NaOH o stężeniu równym początkowej zawartości soli. Warunek ten określa prawidłowość położenia ostatnich punktów, które mogą być wykorzystane na obu częściach krzywej przy interpolacji PK.

Dla drugiego PR warunek jest analogiczny, z tym że obliczenia odnosi się do punktu leżącego 4% za nim i bierze się pod uwagę wzrost przewodnictwa wywołany dysocjacją wypartej zasady. Wyliczenia przeprowadza się dla z góry założonego stężenia soli.

Graniczną wartość K_b dla I PR obliczamy wychodząc ze wzoru na hydrolizę soli. Uwzględniając obecność wolnego kwasu możemy przestawić go w postaci:

$$\frac{X \cdot (C_k + X)}{C_s - X} = \frac{K_w}{K_b} \quad (1)$$

gdzie C_k — stężenie silnego kwasu

C_s — całkowite stężenie soli

X — stężenie części soli, która uległa hydrolizie lub odpowiadające jej stężenia produktów hydrolizy.

Przyjmując stężenie soli równe $C_s = 10^{-2}$ mamy:

$$C_k = \frac{0,01 \cdot 4}{100} = 4 \cdot 10^{-4}$$

Dla tych wartości, po uwzględnieniu warunku wyznaczalności, X wynosi:

$$X = \frac{\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{OH}^-}^{\circ}}{\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} - \lambda_{\text{B}^+}^{\circ}} \cdot \frac{0,5 \cdot C_s}{100}$$

przyjmując: $\lambda_{\text{B}^+}^{\circ} = \lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ} = 73$, $\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 50$, $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 198$, $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349$, otrzymujemy $X = 4,65 \cdot 10^{-5}$.

Podstawiając wartość X , C_k i C_s do równania (1) otrzymujemy poszukiwaną wielkość stałej dysocjacji równą: $K_b = 4,8 \cdot 10^{-9}$. O ile założymy, że $\lambda_{\text{B}^+}^{\circ} = 0,5 \cdot \lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ}$, wówczas otrzymamy. $K_b = 5,6 \cdot 10^{-9}$.

Uzyskane liczby są orientacyjne i wskazują, że przy wartości stałej dysocjacji większej od $5 \cdot 10^{-9}$ pierwszy punkt równoważnikowy będzie wyznaczalny z użyteczną dokładnością.

Dla znalezienia granicznej wartości K_b dla II PR należy wyjść ze wzoru na stałą dysocjacji słabej zasady.

Przy nadmiarze wolnego ługu mamy:

$$\frac{X \cdot (C_z + X)}{C_s - X} = K_b \quad (2)$$

gdzie C_z — stężenie silnej zasady

C_s — stężenie całkowite wypartej słabej zasady, odpowiadające początkowemu stężeniu soli.

X — stężenie zdysocjowanej części słabej zasady lub produktów jej dysocjacji.

Stosując analogiczne kryterium dokładności oraz zakładając, że $C_s = 10^{-2}$ a $\lambda_{B^+}^\circ = \lambda_{NH_4^+}^\circ$, otrzymujemy:

$$C_z = \frac{0,01 \cdot 4}{100} = 4 \cdot 10^{-4}, \quad X = \frac{\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{OH^-}^\circ}{\lambda_{B^+}^\circ + \lambda_{OH^-}^\circ} \cdot \frac{0,5 \cdot C_s}{100} = 4,5 \cdot 10^{-5}$$

Podstawiając wartości X , C_s i C_z do równania (2) znajdujemy, że $K_b = 2,0 \cdot 10^{-6}$. Przy założeniu, że $\lambda_{B^+}^\circ = 0,5 \lambda_{NH_4^+}^\circ$ wyliczona wartość K_b wynosi $2,5 \cdot 10^{-6}$.

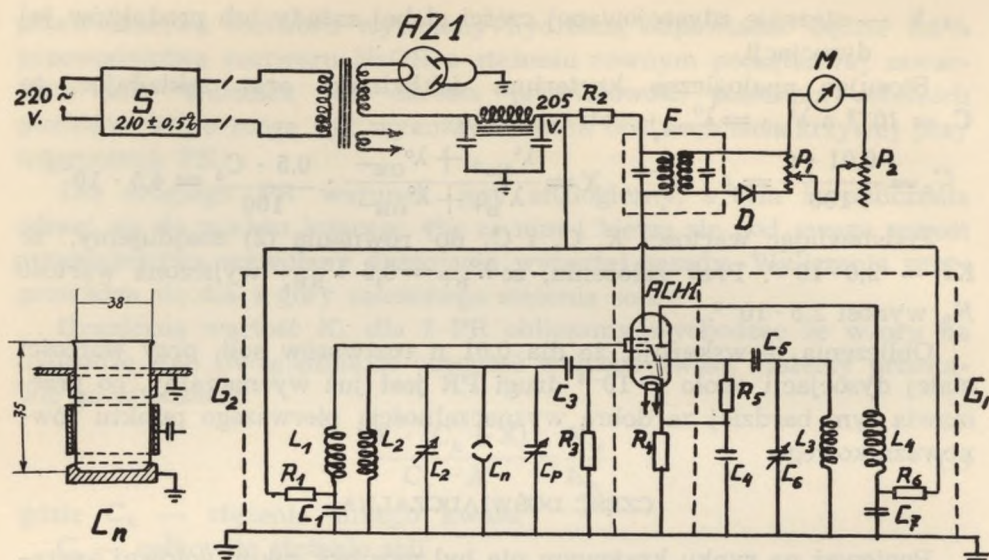
Obliczenia te wskazują, że dla 0,01 n roztworów soli, przy wartości stałej dysocjacji około $2 \cdot 10^{-6}$ drugi PR jest już wyznaczalny, co przemawia tym bardziej za dobrą wyznaczalnością pierwszego punktu równoważnikowego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ponieważ na rynku krajowym nie był możliwy zakup gotowej aparatury oscylometrycznej, przyrząd służący do przeprowadzania miareczkowań został zaprojektowany i zbudowany w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS w r. 1955. Schemat przyrządu podany jest na ryc. 2. Należy go zaliczyć do przyrządów z przemianą częstotliwości. Dwa generatory w układzie Meissnera pracują w części triodowej i heksodowej lampy ACH1. W obwodzie drgającym części heksodowej znajduje się pojemnościowe naczynko pomiarowe C_n , kondensator pomiarowy C_p i kondensator dostrajający C_2 .

Generator w części triodowej pracuje na stałej częstotliwości w zakresie 3—12 MHz. W obwodzie anodowym lampy znajduje się filtr wstęgowy F o częstotliwości rezonansowej 480 KHz, o dużej dobroci Q . Dostrojenie generatorów do pośredniej częstotliwości rezonansowej kontroluje się przez pomiar napięcia na filtrze. Wartości poszczególnych elementów aparatury pomiarowej podane są przy ryc. 1.

Przystępując do pomiaru generator wzorcowy dostraja się do żądanej częstotliwości f_1 za pomocą kondensatora C_6 . Do drugiego obwodu drgającego wprowadza się naczynko z roztworem badanym i dostraja generator do częstotliwości $f_2 = f_1 + 480$ KHz za pomocą kondensatora C_2 , przy żądanym położeniu kondensatora pomiarowego C_p . Kondensator ten jest równopojemnościowy i pozwala na regulowanie pojemności z dokładnością do 0,1 pF, przy całkowitej pojemności 10 pF. Po dostrojeniu generatora pomiarowego do rezonansu, na co wskazuje maksymalne wychylenie galwanometru, notuje się podziałkę skali kondensatora C_p i rozpoczyna pomiar. Po każdorazowym dodaniu odczynnika obwód dostraja się do rezonansu kondensatorem pomiarowym i notuje



Ryc. 2. Schemat oscylometru i naczynka pomiarowego konstrukcji autorów
 C_1 — 0,1 μF , C_2 — kondensator zmiennej pojemności 400 pF, C_3 — 175 pF, C_4 — 0,1 μF , C_5 — 120 pF, C_6 — kondensator zmiennej pojemności 400 pF, C_7 — 0,1 μF , R_1 — 60 $\text{K}\Omega$, R_2 — 22 $\text{K}\Omega$, R_3 — 40 $\text{K}\Omega$, R_4 — 400 $\text{K}\Omega$, R_5 — 30 $\text{K}\Omega$, R_6 — 40 $\text{K}\Omega$, L_1 — \varnothing 26 mm, 13 zwojów, L_2 — \varnothing 20 mm, 8 zwojów, L_3 — \varnothing 20 mm, 7 zwojów, L_4 — \varnothing 26 mm, 12 zwojów, C_n — naczynko pomiarowe, C_p — kondensator pomiarowy, F — filtr wstęgowy, D — punktowa dioda germanowa, M — galwanometr „Multiflex” firmy Lange MG2, P_1 — potencjometr 5 $\text{K}\Omega$, P_2 — potencjometr 0,5 $\text{K}\Omega$, S — stabilizator napięcia wejściowego 210 $\text{V} \pm 0,5\%$

podziałkę skali. Jeśli w ciągu miareczkowania zmiany pojemności są większe niż 10 pF, kondensator C_p cofa się do położenia zerowego, a obwód dostraja się kondensatorem C_2 do rezonansu i pomiar kontynuuje się w dalszym ciągu, jak podano wyżej.

W celu zapewnienia dużej stabilności przyrządu, zastosowano stabilizację napięcia zasilającego aparaturę, a lampę ACH 1 zaopatrzone w podwójny ekran, stanowiący naczynie przepływowe połączone z termostatem (lub zbiornikiem wody o stałej temperaturze). Urządzenie to utrzymuje stałą temperaturę wnętrza aparatu i naczynka pomiarowego. Charakterystyka aparatury:

1. Wzrost pojemności naczynka pomiarowego po wypełnieniu wodą — 122 pF ($f_2 = 10$ MHz).

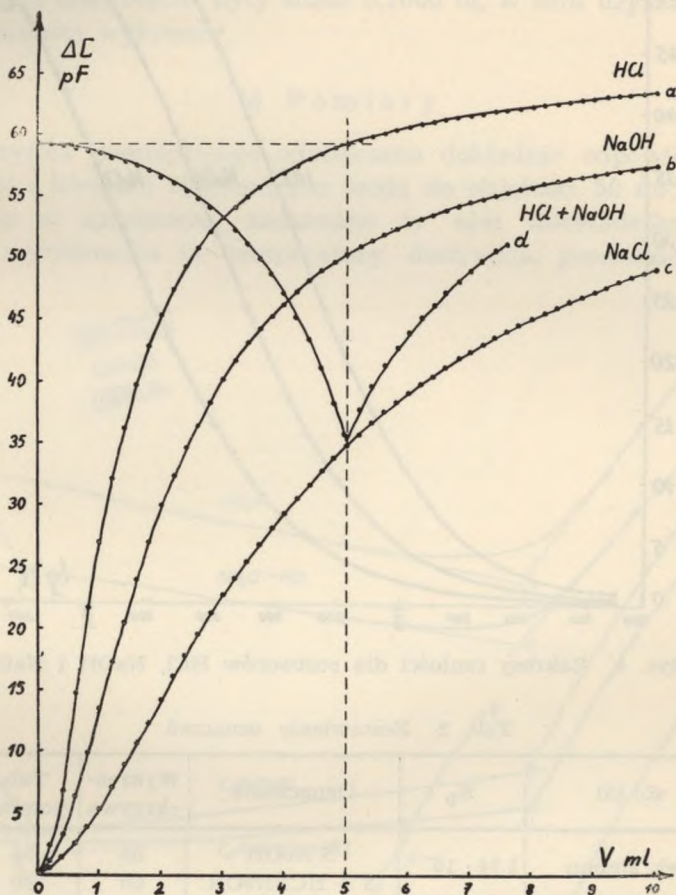
Wzrost pojemności naczynka pomiarowego po wypełnieniu rtęcią — 190 pF ($f_2 = 10$ MHz).

2. Zmiana pojemności naczynka pomiarowego wypełnionego wodą (50 ml) przy dodawaniu: a) 0,1 n HCl b) 0,1 n NaOH c) 0,1 n NaCl

d) krzywa zobojętniania 0,01 n HCl roztworem 0,1 n NaOH. ($f_2 = 10$ MHz) — ryc. 3.

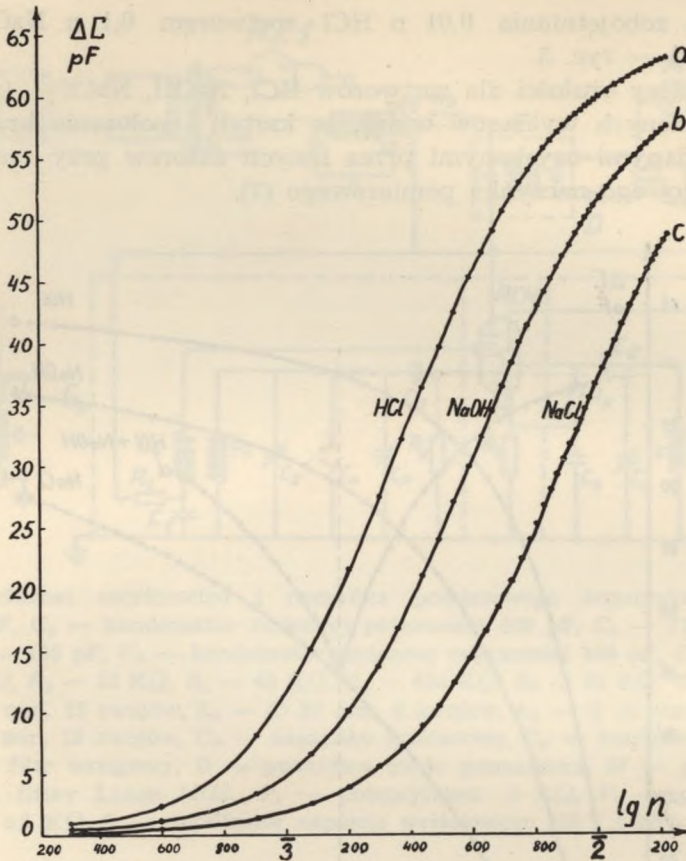
3. Zakresy czułości dla roztworów HCl, NaOH, NaCl — (ryc. 4).

Z załączonych wykresów widać, że kształt i położenie krzywych są zgodne z danymi uzyskanymi przez innych autorów przy zastosowaniu pojemnościowego naczynka pomiarowego (7).



Ryc. 3. Zmiany pojemności naczynka pomiarowego wypełnionego wodą (50 ml) przy wprowadzaniu elektrolitów: a) 0,1 n HCl, b) 0,1 n NaOH, c) 0,1 n NaCl, d) krzywa zobojętniania 50 ml 0,01 n HCl 0,1 n roztworem NaOH

W celu eksperymentalnego sprawdzenia oceny ostrości I i II PR i stwierdzenia precyzji, którą można uzyskać przy oscylometrycznym oznaczaniu soli słabych zasad i ich mieszanin z silnymi kwasami wykonano szereg oznaczeń dla zasad o K_b od 10^{-5} do 10^{-10} . Zestawienie podaje tab. 2.



Rys. 4. Zakresy czułości dla roztworów HCl, NaOH i NaCl

Tab. 2. Zestawienie oznaczeń

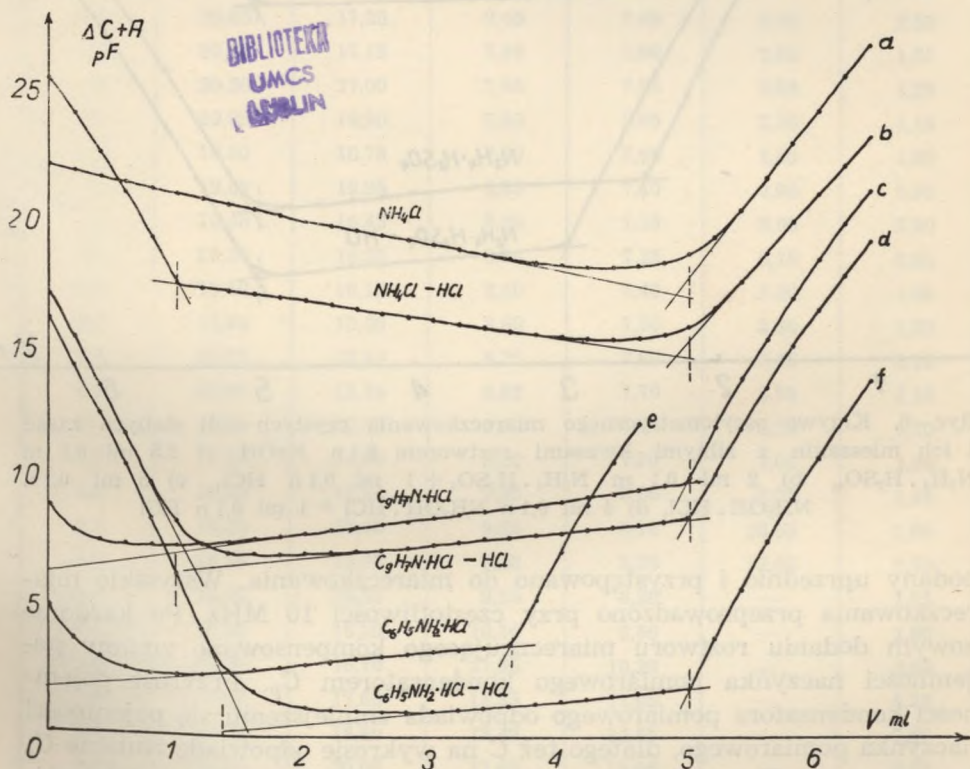
Lp.	sól (S)	K_b	Oznaczenia	Wykres- -krzywa	Tab. pomiar.	Tab. dys. pomiar.
1.	chlorek amonu	$1,74 \cdot 10^{-5}$	S/NaOH S + HCl/NaOH	5a 5b	3a 3b	5a 5b
2.	siarczan hydrazyny	$3 \cdot 10^{-6}$ 10^{-13}	S/NaOH S + HCl/NaOH	6a 6b	4a 4b	6a 6b
3.	chlorowodorek hydroksylaminy	$1 \cdot 10^{-8}$	S/NaOH S + HCl/NaOH	6c 6d	4c 4d	6c 6d
4.	chlorowodorek chinoliny	$1 \cdot 10^{-9}$	S/NaOH S + HCl/NaOH	5c 5d	3c 3d	5c 5d
5.	chlorowodorek aniliny	$4 \cdot 10^{-10}$	S/NaOH S + HCl/NaOH	5e 5f	3e 3f	5e 5f

a) Roztwory

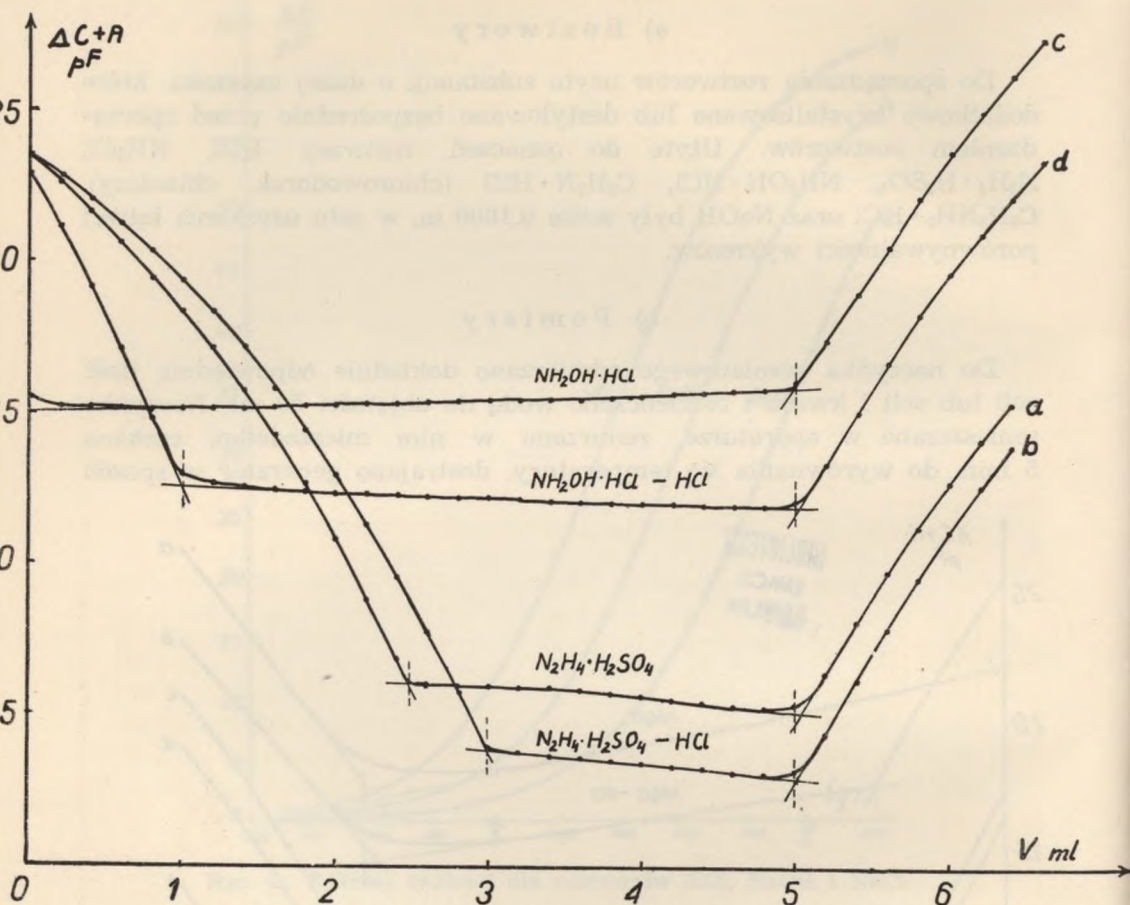
Do sporządzania roztworów użyto substancji o dużej czystości, które dodatkowo krystalizowano lub destylowano bezpośrednio przed sporządzeniem roztworów. Użyte do oznaczeń roztwory HCl , NH_4Cl , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ (chlorowoderek chinoliny), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ oraz NaOH były ściśle 0,1000 m, w celu uzyskania łatwej porównywalności wykresów.

b) Pomiary

Do naczynka pomiarowego odmierzano dokładnie odpowiednią ilość soli lub soli i kwasu i rozcieńczano wodą do objętości 50 ml. Naczynko umieszczano w aparaturze, zanurzano w nim mieszadło, czekali 5 min. do wyrównania się temperatury, dostrajano generator w sposób



Ryc. 5. Krzywe oscylometrycznego miareczkowania czystych soli słabych zasad i ich mieszanin z silnymi kwasami roztworem 0,1 n NaOH a) 5 ml 0,1 n NH_4Cl , b) 4 ml 0,1 n NH_4Cl + 1 ml 0,1 n HCl , c) 5 ml 0,1 n $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$, d) 4 ml 0,1 n $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ + 1 ml 0,1 n HCl , e) 3,63 ml 0,1 n $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, f) 3,63 ml 0,1 n $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ + 1,57 ml 0,1 n HCl



Ryc. 6. Krzywe oscylometrycznego miareczkowania czystych soli słabych zasad i ich mieszanin z silnymi kwasami roztworem 0,1n NaOH a) 2,5 ml 0,1 m $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, b) 2 ml 0,1 m $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ + 1 ml 0,1n HCl, c) 5 ml 0,1n $NH_2OH \cdot HCl$, d) 4 ml 0,1n $NH_2OH \cdot HCl$ + 1 ml 0,1n HCl

podany uprzednio i przystępowano do miareczkowania. Wszystkie miareczkowania przeprowadzono przy częstotliwości 10 MHz. Po każdorazowym dodaniu roztworu miareczkującego kompensowano zmiany pojemności naczynka pomiarowego kondensatorem C_p . Przyrost pojemności kondensatora pomiarowego odpowiada zmniejszeniu się pojemności naczynka pomiarowego, dlatego też C na wykresie odpowiada zmianie C_p wziętej z przeciwnym znakiem. W celu łatwego zestawienia wykresów przyjęto umowną wartość A punktu zerowego. Wyniki pomiarów przedstawiono graficznie na wykresach (ryc. 5 i 6).

Odpowiednie kolumny tab. 3 i 4 podają dokładnie przebieg poszczególnych pomiarów.

Tab. 3. Przebieg oznaczeń uwidocznionych na ryc. 5: a) 5 ml NH_4Cl ; b) 4 ml NH_4Cl + 1 ml HCl ; c) 5 ml $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$; d) 4 ml $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ + 1 ml HCl ; e) 3,63 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; f) 3,63 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ + 1,57 ml HCl

Krzywa	a	b	c	d	e	f
V 0,1 n NaOH ml	C + A A = 22,2 pF	C + A A = 25,5 pF	C + A A = 9,2 pF	C + A A = 17,2 pF	C + A A = 5,0 pF	C + A A = 16,3 pF
0,0	22,20	25,50	9,20	17,20	5,00	16,30
0,2	21,95	24,10	8,00	15,45	3,65	14,45
0,4	21,80	22,10	7,55	13,55	2,95	12,50
0,6	21,50	21,05	7,40	11,65	2,55	10,50
0,8	21,25	19,35	7,40	9,75	2,45	8,35
1,0	21,05	17,45	7,35	8,30	2,40	6,25
1,2	20,90	17,35	7,40	7,40	2,40	4,05
1,4	20,65	17,25	7,45	7,05	2,45	2,50
1,6	20,45	17,15	7,55	7,00	2,50	1,75
1,8	20,20	17,00	7,65	7,00	2,65	1,25
2,0	19,95	16,90	7,80	7,05	2,70	1,15
2,2	19,80	16,75	7,90	7,05	2,80	1,00
2,4	19,60	16,95	8,05	7,10	2,95	0,95
2,6	19,45	16,43	8,20	7,15	3,00	0,90
2,8	19,30	16,25	8,30	7,25	3,10	0,95
3,0	19,10	16,15	8,40	7,40	3,20	1,00
3,2	18,90	10,00	8,60	7,50	3,30	1,00
3,4	18,75	15,80	8,70	7,60	3,40	1,10
3,6	18,65	15,75	8,85	7,70	3,55	1,15
3,8	18,45	15,65	9,00	7,75	5,20	1,20
4,0	18,35	15,50	9,10	7,90	7,00	1,30
4,2	18,28	15,50	9,25	8,00	8,95	1,45
4,4	18,28	15,45	9,35	8,10	10,60	1,60
4,6	18,35	13,95	9,50	8,20	12,05	1,70
4,8	18,45	15,65	9,70	8,30	—	1,75
5,0	18,90	16,00	10,10	8,50	—	1,90
5,2	19,40	16,70	11,95	10,20	—	3,85
5,4	20,50	17,65	13,85	11,95	—	5,75
5,6	21,75	18,80	15,45	13,55	—	7,60
5,8	23,05	20,05	17,05	15,05	—	9,25
6,0	24,35	21,10	18,55	16,55	—	10,90
6,2	26,65	22,20	20,00	17,95	—	12,35
6,4	26,90	23,35	21,35	19,25	—	13,75
6,6	28,00	—	—	—	—	—

Tab. 4. Przebieg oznaczeń uwidocznionych na ryc. 6: a) 2,5 ml $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$,
 b) 2 ml $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 1$ ml HCl, c) 5 ml $NH_2OH \cdot HCl$,
 d) 4 ml $NH_2OH \cdot HCl + 1$ ml HCl

krzywa	a	b	c	d
V 0,1 n NaOH ml	C + A A = 23,5 pF	C + A A = 23,5 pF	C + A A = 15,5 pF	C + A A = 28,8 pF
0,0	23,50	23,50	15,50	22,80
0,2	22,60	22,80	15,20	21,10
0,4	21,70	22,05	15,20	19,10
0,6	20,60	21,25	15,10	17,10
0,8	19,50	20,35	15,10	14,90
1,0	18,30	19,35	15,15	12,95
1,2	17,10	18,30	15,15	12,70
1,4	15,75	17,20	15,15	12,55
1,6	14,20	15,80	15,25	12,45
1,8	12,50	14,45	15,25	12,40
2,0	10,70	13,00	15,30	12,35
2,2	8,90	11,30	15,35	12,30
2,4	6,95	9,55	15,25	12,30
2,6	6,00	7,70	15,35	12,25
2,8	5,95	5,80	15,40	12,20
3,0	6,00	3,90	15,40	12,20
3,2	5,90	3,70	15,45	12,15
3,4	5,95	3,65	15,45	12,10
3,6	5,85	3,55	15,45	12,05
3,8	5,75	3,48	15,55	12,00
4,0	5,65	3,40	15,60	12,00
4,2	5,60	3,30	15,65	12,00
4,4	5,45	3,20	15,65	11,95
4,6	5,35	3,10	15,70	11,90
4,8	5,25	3,05	15,80	11,95
5,0	4,40	3,20	15,90	12,10
5,2	6,35	4,40	17,50	13,35
5,4	8,10	6,20	19,05	15,05
5,6	9,70	7,90	20,60	16,75
5,8	11,25	9,55	22,20	18,35
6,0	12,75	11,15	23,80	19,75
6,2	14,15	12,60	25,10	21,05
6,4	15,35	13,95	26,30	22,25
6,6	16,60		27,50	23,45

Zestawienie wyników dla poszczególnych pomiarów przeprowadzono w tab. 5 i 6.

Tab. 5. Zestawienie wyznaczalności I i II PR dla salmiaku, chlorowodoru chinoliny i chlorowodoru aniliny (ryc. 5)

Nr krzywej	Sól S	Skład roztworu ml		Wyznaczona objętość ml		Błąd pomiaru ml	
		HCl	S	dla I PR	dla II PR	dla I PR	dla II PR
5 a	NH ₄ Cl	—	5,00	—	4,88	—	-0,12
5 b	NH ₄ Cl	1,00	4,00	1,01	4,90	+0,01	-0,12
5 c	C ₉ H ₇ N · HCl	—	5,00	—	4,97	—	-0,03
5 d	C ₉ H ₇ N · HCl	1,00	4,00	1,14	4,99	+0,14	-0,01
5 e	C ₆ H ₅ NH ₂ · HCl	—	3,63	—	3,62	—	-0,01
5 f	C ₆ H ₅ NH ₂ · HCl	1,37	3,67	1,57	5,00	+0,20	0,00

Tab. 6. Zestawienie wyznaczalności I i II PR dla siarczanu hydrazyny i chlorowodoru hydroksylaminy (ryc. 6)

Nr krzywej	Sól S	Skład roztworu ml		Wyznaczona objętość ml		Błąd pomiaru ml	
		HCl	S	dla I PR	dla II PR	dla I PR	dla II PR
6 a	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄	—	2,50	2,49	5,04	-0,01	+0,04
6 b	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄	1,00	2,00	3,00	5,02	0,00	+0,02
6 c	NH ₂ OH · HCl	—	5,00	—	4,99	—	-0,01
6 d	NH ₂ OH · HCl	1,00	4,00	0,98	5,02	-0,02	+0,02

WNIOSKI

1. Dokładne oznaczenie oscylometryczne soli słabych zasad z silnymi kwasami wobec silnych kwasów możliwe jest tylko wtedy, gdy wartość K_b słabej zasady zawiera się w pewnym przedziale będącym funkcją koncentracji.

2. Na podstawie założeń teoretycznych uzyskano dla tego przedziału następujące wartości graniczne dla stałej K_b .

Tabela 7.

Metoda	Stężenie soli	
	0,1 n	0,01 n
$\alpha \leq 1\%$ $\beta \leq 1\%$	$10^{-5} \geq K_b \geq 10^{-9}$	$10^{-6} \geq K_b \geq 10^{-8}$
$\Delta x - 0,5\%$	$2 \cdot 10^{-5} \geq K_b \geq 5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6} \geq K_b \geq 5 \cdot 10^{-9}$

3. Przeprowadzone oznaczenia wykazują zgodność przewidywań teoretycznych z wynikami oznaczeń. Dla soli słabych zasad o $K_b = 3 \cdot 10^{-6}$ oraz $K_b = 1 \cdot 10^{-8}$ ($C = 0,01$ n) oba punkty równoważne są dobrze wyznaczalne, co ilustrują ryc. 6 i tab. 4. Uzyskana dokładność zależy w tych warunkach od precyzji pomiarów (tab. 6).

4. W przypadku, gdy wartość K_b leży poza wyznaczonym przedziałem, możliwe jest tylko dokładne wyznaczenie jednego z punktów równoważnych. Ilustrują to przeprowadzone oznaczenia dla zasad o $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ oraz $K_b = 4 \cdot 10^{-10}$ (ryc. 5, tab. 3 i 5).

5. Ponieważ przebieg wykresu miareczkowania w oscylometrii pojemnościowej (naczyńko typu C) zależy od zmian przewodnictwa roztworu i wykazuje duże podobieństwo do wykresu konduktometrycznego, wyprowadzone zależności mogą być także wykorzystane przy oznaczeniach konduktometrycznych.

Na podstawie uzyskanych wykresów można poza tym stwierdzić, że zbudowana aparatura oscylometryczna pozwala na precyzyjne prowadzenie pomiarów.

PISMIENICTWO

1. Anderson K., Bettis E. S., Revinson D.: Anal. Chem., **22**, 743 (1950).
2. Blacke G. G.: J. Sci. Instr., **22**, 174 (1945).
3. Jensen F. W., Parrock A. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 595 (1946).
4. Rejley C. N., Mc Curdy W. H.: Anal. Chem., **25**, 86 (1953).
5. Rejley C. N.: High Frequency Methods. [w:] Delahay P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry. London — New York 1954, Interscience Publ.
6. Bladel W. J., Malmstadt H. V., Petitjean D. L., Anderson W. K.: Anal. Chem. **24**, 1240 (1952).
7. Hall J.: Anal. Chem., **24**, 1236 (1952).
8. Cruze K., Huber R.: Hochfrequenztitration, Verlag Chemie GMBH., Weinheim (1957).
9. Sobczyk L.: Wiadomości Chem., **10**, 507 (1956).
10. Kolthoff I. M.: Z. anorg. Chem., **111**, 1 (1920).
11. Kolthoff I. M.: Z. anorg. Chem., **111**, 28 (1920).
12. Kolthoff I. M.: Z. anorg. Chem., **111**, 97 (1920).

РЕЗЮМЕ

В работе показано, что точное определение высокочастотным методом солей слабого основания и сильной кислоты в присутствии сильных кислот возможно только в том случае если величина константы диссоциации слабого основания заключается в определенном пределе являющимся функцией концентрации.

Опираясь на теоретических предположениях вычисленно для концентрации 0,1 н и 0,01 н крайние величины K_b этого предела. Результаты проведенных измерений хорошо совпадают с этими данными.

Для солей слабых оснований $K_b = 3 \cdot 10^{-6}$ и $K_b = 1 \cdot 10^{-8}$ ($C = 0,01$ н) первая и вторая эквивалентные точки хорошо образованные (рис. 6 и табл. 4). Получаемая точность в данных условиях зависит от точности проведенного титрования (табл. 6). Когда величина K_b находится вне этого предела можно определить точно только одну эквивалентную точку, что показано на примере проведенного титрования слабых оснований характеризующихся величиной $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и $K_b = 4 \cdot 10^{-10}$ (рис. 5, табл. 3 и 5).

Измерения производились в построенном авторами приборе при использовании измерительной емкостной ячейки. В приборе было применено преобразование частоты, а контроль настраивания генератора к резонансной частоте производилась измерением напряжения на полосовом фильтре. Промежуточная частота равнялась 480 кГц. Схема прибора представлена на рис. 2, предел чувствительности прибора на рис. 4. Все титрования проводились при частоте 10 мгц. Полученные результаты показывают, что построенным прибором можно производить измерения с большей точностью.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde bewiesen, dass die genaue Bestimmung durch Hochfrequenttitration der Salze von schwachen Basen mit starken Säuren neben starken Säuren nur dann möglich ist, wenn der Wert der Dissoziationskonstante der schwachen Base in einem Bereich liegt, der von der Konzentration abhängt.

Auf Grund theoretischer Voraussetzungen wurden die K_b — Grenzwerte dieses Bereiches bei einer Konzentration von 0,1 n und 0,01 n (Tab. 7) berechnet.

Die durchgeführten Messungen zeigten die Ubereinstimmung der theoretischen Annahmen mit den Titrationsergebnissen. Für Salze der

schwachen Basen von $K_b = 3 \cdot 10^{-6}$ und $K_b = 1 \cdot 10^{-8}$ ($C = 0.01$) sind beide Äquivalenzpunkte genau bestimmt, was die Abb. 6 und Tab. 4 zeigen. Die erhaltene Genauigkeit hängt unter diesen Bedingungen von der Genauigkeit der Titration ab (Tab. 6).

Wenn der K_b — Wert ausserhalb des angegebenen Bereiches liegt, ist die Feststellung nur eines der Äquivalenzpunkte möglich. Dies zeigen die Bestimmungsergebnisse der Basen von $K_b = 1.75 \cdot 10^{-5}$ und $K_b = 4 \cdot 10^{-10}$ (Abb. 5, Tab. 3 u. 5).

Für die Messungen wurde ein von den Autoren gebauter Oszilloskop mit einer Kapazitätzelle verwendet. In diesem Apparat wurde das Überlagerungsprinzip angewandt und die Nachstimmung des Arbeitsoszillators gegen den Bezugsoszillator durch Messung der Spannung auf einem Bandfilter kontrolliert. Die Differenzfrequenz betrug 480 kHz. Das Schema des Apparates gibt Abb. 2, die Empfindlichkeitsbereiche des Apparates Abb. 4 wieder. Alle Titrationen wurden bei einer Frequenz von 10 MHz durchgeführt. Die erhaltenen Kurven zeigen, dass die hergestellte Apparatur eine präzise Durchführung der Messungen zulässt.