

## SÚBORNÝ REFERÁT

# Elektrometrické titrace se dvěma polarisovatelnými elektrodami Stanovení anorganických látek a stanovení vody činidlem

K. Fischera

K. ŠTULÍK, F. VYDRA

*Polarografický ústav J. Heyrovského ČSAV, analytická laboratoř,  
Praha*

## OBSAH

Přehledná literatura . . . . .	275
Aparatura . . . . .	275
Aplikace . . . . .	277
a) Použití k teoretickému výzkumu . . . . .	277
b) Acidobasické titrace . . . . .	277
c) Redukčně oxidační titrace . . . . .	278
1. Jodometrie . . . . .	278
2. Titrace jodičnanem . . . . .	279
3. Titrace bromem . . . . .	280
4. Titrace bromičnanem . . . . .	280
5. Titrace chlorem . . . . .	280
6. Titrace solemi železnatými a železitými . . . . .	280
7. Titrace solemi ceritými a ceričitými . . . . .	281
8. Titrace manganistanem . . . . .	281
9. Titrace dvojjchromanem . . . . .	282
10. Titrace roztoky ferrokyanidu a ferrikyanidu . . . . .	282
11. Titrace solemi arsenu(III) . . . . .	282
12. Titrace roztoky mědi . . . . .	282
13. Titrace ionty cínatými . . . . .	282
14. Titrace kyselinou askorbovou . . . . .	283
15. Titrace jinými činidly . . . . .	283
d) Srážecí a komplexometrické titrace . . . . .	284
1. Argentometrie . . . . .	284
2. Titrace roztoky halogenidů . . . . .	284
3. Titrace roztoky Hg(II) a Hg(I) . . . . .	284
4. Titrace roztoky ferrokyanidu a ferrikyanidu . . . . .	284
5. Titrace jinými činidly . . . . .	285
6. Titrace komplexotvornými činidly . . . . .	285
e) Akvametrie . . . . .	286
1. Stanovení vody v anorganických látkách . . . . .	287
2. Stanovení vody v organických látkách . . . . .	288
Organická rozpouštědla . . . . .	288
Farmaceutické preparáty . . . . .	288
Oleje . . . . .	288
Plastické hmoty a polymery . . . . .	288

Potravinářské materiály . . . . .	288
Různé . . . . .	288
Abecední přehled titrovaných sloučenin . . . . .	289
Literatura . . . . .	295

Elektrometrická indikace ekvivalenčního bodu titrací, která využívá změn proudu nebo potenciálního rozdílu mezi dvěma polarisovatelnými elektrodami (biamperometrie a bipotenciometrie) se zvláště v posledních letech značně rozšířila v chemické odměrné analýze.

V předchozích přehledných referátech byl podán historický přehled vývoje biamperometrie a bipotenciometrie, jejich princip a teoretické základy [1] a shrnuty aplikace těchto metodik na stanovení organických sloučenin [2]. Předkládaná práce se zabývá použitím biamperometrické a bipotenciometrické indikace při odměrných stanoveních anorganických látek a novějšími aplikacemi těchto metod při stanovení vody činidlem K. Fischera.

### *Přehledná literatura*

Byla publikována řada prací, které uvádějí aplikace biamperometrie a bipotenciometrie v různých časových obdobích. Stock shrnul biamperometrické mikrotitrace až asi do roku 1947 [3] a dále podal přehled výsledků biamperometrie v následujících letech, v přehledných referátech [4—7]. Řadu výsledků v této oblasti shrnují práce dalších autorů [8—15]. Stručný přehled vývoje metodiky podává Kies [16], příklady titrací s krátkým výkladem uvádí Alonso [17]. Možnostmi použití těchto titrací ve farmaceutické analýze se zabývají Dušinský [18] a Lisowski [19]. Řadu bipotenciometrických titrací shrnuje práce Tanakova [20].

Kapitoly o biamperometrických a bipotenciometrických titracích jsou např. v knihách Delahaye [21], Linganea [22], Dušinského a Gruntové [23]. Podrobně se těmito metodikami zabývá Stockova kniha o amperometrických titracích [24].

Biamperometrické a bipotenciometrické titrace jsou často zahrnuty v přehledných referátech, věnovaných amperometrickým a potenciometrickým titracím. Jsou to např. referáty v časopise *Analytical Chemistry*, které zahrnují vždy zhruba dvouleté období. O použití těchto metodik v akvimetrii podrobně pojednává monografie Mitchela a Smitha [25].

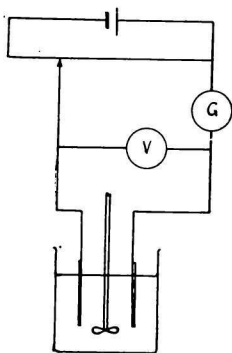
### *Aparatura*

Při většině biamperometrických titrací se užívá klasické aparatury Foulka a Bawdena [26] (obr. 1). Pro bipotenciometrické titrace se užívá podobného uspořádání, ale na elektrody je ze zdroje přiváděn konstantní proud a měří se změny potenciálního rozdílu mezi elektrodami (obr. 2). Aparatura pro polarisační titrace se střídavým proudem je schematicky znázorněna na obr. 3.

Pro potřeby analytické praxe a zvláště pak pro sériová stanovení jsou konstruována různá speciální zařízení a původní aparatura je modifikována, aby bylo dosaženo co nejvyšší citlivosti a přesnosti.

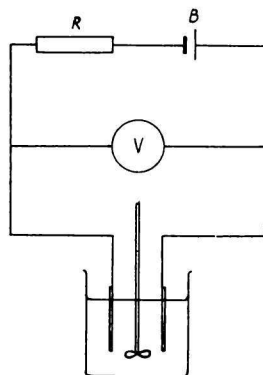
Byla popsána aparatura pro titrace za konstantního odporu s elektrodami druhého druhu (Ag—AgCl) [27]. Elektronická aparatura, která používá vysokých vložených napětí (asi 3 V) a pracuje se stejnosměrným i střídavým proudem byla zkonstruována francouzskými autory [28—30]. Klasická metodika biamperometrických a bipotenciometrických titrací byla modifikována řadou autorů [31—40].

Ekvivalenční bod titrací je indikován akusticky [41] nebo pomocí magického oka [42—44]. V řadě případů bylo použito tranzistorových zesilovačů [45—49]. Uvádí se i konstrukce universální titrační nádoby [50] a dvojice speciálních platinových [51] a zlatých [52] elektrod. Je popsána řada částečně nebo plně automatických titrátů [53—60]. Přehled automatických titrátů podává referát Majerův [61].



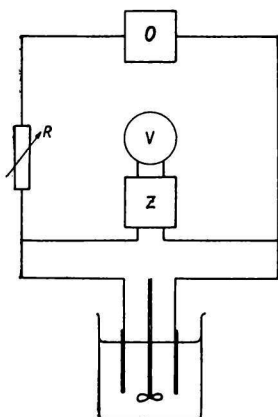
Obr. 1. Aparatura pro biamperometrickou titraci.

G — galvanometr; V — elektronkový voltmetr.



Obr. 2. Aparatura pro bipotenciometrickou titraci.

V — elektronkový voltmetr; R — odpor (asi 200 M $\Omega$ ); B — baterie (2—120 V).



Obr. 3. Aparatura pro polarisační titraci se střídavým proudem.

O — oscilátor; R — proměnný odpor; Z — zesilovač; V — měřicí zařízení.

Značná pozornost byla věnována přístrojům pro stanovení vody činidlem K. Fischera. Práce v této oblasti, publikované do roku 1947 jsou shrnuty v monografii Mitchela a Smitha [25]. V pozdějších letech byly popsány semiautomatický přístroj pro titrace vody v organických sloučeninách [62], přístroj s elektronkovým zesilovačem a optickým indikátorem [63] a další dva automatické titrátory [64, 65]. K indikaci bylo použito magického oka [66]. Bylo zkonstruováno několik speciálních titračních nádobek [67—71]. Dále byl použit bipotenciometrický automatický titrát [72], automatický titrát s elektromagnetickým vypínačem [73] a modifikovaný Beckmannův akvamer [74].

Uvedena je konstrukce universálního automatického titrátoru [75, 76], automatického přístroje pro stanovení vody v plynech [77] a jednoduché přístroje pro běžné analýsy [78—80].

Pomocí speciálních aparatur lze stanovit mikromnožství vody: 0,01—3 mg [81], 0,002—0,1 % [82] a 5 p. p. m. s chybou  $\pm 1$  p. p. m. [83]. Pro kontinuální měření stopových množství vody v organických kapalinách lze použít aparatury s elektrolyticky vyráběným Fischerovým činidlem [84]. Rovněž polarisační titrace s proudem o nízké frekvenci, která byla indikována měřením odporu elektrického obvodu byla použita ke stanovení vody [85].

## *Aplikace*

### *a) Použití k teoretickému výzkumu*

Biamperometrických a bipotenciometrických titrací se používá k teoretickým výzkumům poměrně zřídka, vzhledem k jejich značné empiričnosti a relativně malé reprodukovatelnosti měření, o nichž bylo podrobně pojednáno v předchozím referátě [1].

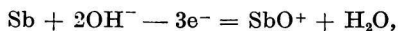
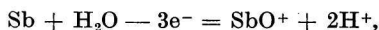
Biamperometrické titrace bylo užito ke studiu sorpce jodu na škrob [86—88], ke studiu reakce  $\text{MnO}_4^-$  s různými redukčními činidly [89], ke stanovení složení komplexů  $\text{UO}_2^{2+}$  s kyselinou ethylendiamintetraoctovou [90] a ke stanovení reakčních poměrů při vzniku chelátů některých kovů s polyaminopolykarbonovými kyselinami [91].

Byl učiněn pokus využít biamperometrie ke stanovení rovnovážné konstanty v systému  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}-2\text{Br}^-/\text{Br}_2$  [92], ale kritika této práce ukázala, že takto stanovená hodnota rovnovážné konstanty je značně nepřesná [93]. Bylo sledováno i chování systémů  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  na platinových elektrodách [94], studována reakční rychlost diazotace aromatických aminů [95] a zkoumány vlivy frekvence a intenzity střídavého proudu na dvou vibračních platinových elektrodách, jakož i průběh napětí mezi těmito elektrodami v okolí ekvivalenčního bodu titrací [96].

### *b) Acidobasické titrace*

Použití dvou polarisovatelných elektrod pro indikaci acidobasických titrací není příliš časté, vzhledem k tomu, že nepřináší žádné podstatné výhody vůči propracovanému potenciometrickému stanovení pH, kromě větší jednoduchosti a rychlosti měření, při čemž nedosahuje přesnosti potenciometrie. Při titracích v nevodném prostředí je použití dvou pevných elektrod výhodné, protože se do roztoku nevnašejí vodné roztoky solí jako při použití referenčních elektrod se solným můstkem.

Jako polarisovatelných elektrod se buď užívá materiálů, které reagují přímo na změnu koncentrace  $\text{H}^+$  v roztoku, nejčastěji antimonových elektrod, na nichž probíhají reakce [97].



nebo elektrod, na nichž při daném vloženém EMN nedochází k elektrodové reakci  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  (hlavně Pt), s použitím elektrometrických indikátorů ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , chinhydron aj.) [98], které tvoří reversibilní redox systém, závislý na pH roztoku.

Nernst a Merriam [99] měřili proud mezi dvěma palladiovými elektrodami nasycenými vodíkem, na které bylo vloženo malé EMN, v roztocích o různé aciditě. Fresenius [100] použil rovněž měření proudu mezi dvojicí elektrod ke stanovení malých koncentrací

vodíkových iontů. Dubois a spol. užili bipotenciometrie k indikaci acidobasických titrací s použitím platinových elektrod bez elektrometrického indikátoru při vloženém napětí asi 3 V a s polarisací stejnosměrným i střídavým proudem. Vzhledem k vysokému vloženému napětí dochází k elektrodovým reakcím, při čemž změny potenciálního rozdílu elektrod během titrace jsou užívány k indikaci ekvivalenčního bodu [28, 30, 58, 101].

Byla odvozena rovnice titrační křivky acidobasické titrace s bipotenciometrickou indikací [102]. Bipotenciometrická indikace byla užita pro titrace slabých kyselin v nevodném prostředí [103—105]. Byly provedeny acidobasické titrace ve vodném nebo alkoholickém prostředí se dvěma platinovými elektrodami při vloženém napětí 0—8 mV s chinhydronem jako elektrometrickým indikátorem [106] a při nulovém vloženém napětí s indikátory hydrochinonem, pyrogallolem, fenolem,  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftolem a dimethylanilinem [107, 108].

Slabé kyseliny a zásady byly stanoveny bipotenciometrickou titrací na antimonových elektrodách [109] a kyselina chlorovodíková byla titrována amperometricky s párem vizmutových elektrod [110]. Acidobasické titrace byly provedeny biamperometricky na antimonových a platinových elektrodách s indikátory  $H_2O_2$ , chinhydronem, chinolem, difenylaminem a difenylbenzidinem [97, 98].

Bylo publikováno stanovení volné kyseliny a mědi v galvanických lázních roztokem NaOH s biamperometrickou indikací [111], biamperometrická titrace alkálií v bezvodé kyselině octové [112] a stanovení hlinitanu sodného titrací kyselinou chlorovodíkovou [113]. Acidobasické bipotenciometrické titrace byly provedeny s elektrodami vodíkovými, chinhydronovými a antimonovými [114].

Rovněž polarisační titrace se střídavým proudem byly užity ke stanovení kyselin a zásad, s použitím platinových a antimonových elektrod [115—117].

### *c) Redukčně oxidační titrace*

Biamperometrie a bipotenciometrie dosáhly širokého použití při indikaci redox titrací. Elektrody jsou v převážné většině platinové, a protože téměř vždy je alespoň jeden z redox systémů účastnících se titrace elektrodově aktivní, není nutno užívat elektrometrických indikátorů.

## 1. Jodometrie

Nejčastějším případem použití jodometrické titrace je stanovení vody činidlem K. Fischera (viz odst. e).

Titraci jodu thiosíranem popisuje historická práce Foulka a Bawdena [26]. Při porovnání vizuální, amperometrické a biamperometrické indikace této titrace byla dána přednost amperometrické indikaci [118]. Je uvedena biamperometrická titrace jodu thiosíranem až do koncentrace  $I_2 \cdot 10^{-5} N$ , při čemž indikační proud je měřen jako změna EMN na odporu 50 k $\Omega$  [119]. Lze titrovat malá množství jodidů a thiosíranu vedle sebe biamperometricky s EMN 50 mV. Titruje se nejprve  $S_2O_3^{2-}$  roztokem  $I_2$ , pak je veškerý jodid oxidován na  $IO_3^-$  chlornanem, po jehož vyvaření je  $IO_3^-$  zredukován na  $I_2$  jodidem a jod titrován thiosíranem [120]. Za použití elektronické aparatury lze stanovit až 0,01  $\mu g$   $I_2$  ve 100 ml roztoku biamperometrickou titrací thiosíranem [37, 38]. Dále bylo popsáno bipotenciometrické stanovení jodu thiosíranem [121] a titrace thiosíranu elektrolyticky generovaným jodem [56].

Častým případem použití jodometrie je Winklerova metoda stanovení kyslíku ve vodách. K alkalickému vzorku vody je přidána sůl Mn(II) až vznikne hnědá sraženina,

kteřá obsahuje Mn(III) nebo Mn(IV). Za přítomnosti jodidu se okyslí, při čemž se uvolní množství jodu, ekvivalentní původnímu množství kyslíku, rozpuštěného ve vodě. Jod se ztitruje thiosíranem. V tomto případě bylo použito biamperometrické titrace jednak ke stanovení kyslíku [32, 33, 36, 39, 122—136] a dále ke stanovení ozonu [137, 138].

Jod v mořské vodě byl stanoven po oxidaci jodidu bromem a přidání nadbytku thiosíranu zpětnou titrací jodem [139]. Coulometrická titrace thiosíranu jodem s biamperometrickou indikací byla použita i k nepřímému stanovení Fe(III) a Cr(VI) [140]. Coulometrickou titrací jodem lze stanovit 70—1250  $\mu\text{g}$  arsenu s chybou menší než 0,2 % [141] a 0,06—10 mg antimonu s chybou 0,7 % [142] s EMN 150 mV na indikačních elektrodách.

Biamperometricky byla stanovena měď [143, 144] a měď a trojmocné thalium [145]. Měď ve vysokopecních vyzdívkách byla titrována za současného maskování železa octanem a fluoridem [146]. Bylo provedeno stanovení Ni(II) biamperometricky s napětím 30 mV na platinových elektrodách za přítomnosti ethanolickeho diacetyldioximu v amoniakálním prostředí. Vzniklý komplex niklu s diacetyldioximem má nižší redox potenciál než systém Ni(II)/Ni(IV), což umožňuje titraci již při tomto nízkém napětí [147].

Dále bylo popsáno stanovení Tl(III) s napětím 20—30 mV [148] a nepřímé stanovení hořčíku, při kterém se využívá reakce hydroxychinolátu Mg s jodidem, titruje se roztokem Cu(II) za vzniku hydroxychinolátu Cu a vzniklý jod se buď titruje biamperometricky, nebo se přímo indikuje první nadbytek Cu(II) na rtuťové kapkové elektrodě [149]. Arsen byl titrován buď jako As(III) jodem nebo As(V) jodidem [150, 151]. Analýsa směsi As(III)—Sb(III) byla provedena titrací obou kovů jodidem v bikarbonátovém prostředí a ve druhém alikvotu titrací pouze As(III) jodem po selektivní oxidaci Sb(III) chromanem [150].

Byly provedeny titrace Sn, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{SeO}_4^{2-}$  [152] a Se [153]. Mikrostanovení seleničtanových iontů bylo provedeno coulometrickou titrací. Buď byl k roztoku vzorku přidán nadbytek  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a ten titrován elektrolyticky vyrobeným jodem s EMN na indikačních elektrodách 200 mV, nebo po přidání nadbytku jodidu je vzniklý jod titrován thiosíranem [154]. Coulometrickou titrací jodem byly stanoveny seleničtanové ionty 0,01—0,08 p. p. m. se standardní odchylkou 0,0032 p. p. m. [155]. Kyanidové ionty v koncentraci vyšší než 0,5 mg/l mohou být titrovány jodem při EMN 150 mV [156].

Stanovení jodidů bylo provedeno oxidací kyselinou dusitou za přítomnosti 25 % HCl, rozrušením nadbytku oxidačního činidla pevnou kyselinou sulfanilovou, přidáním KI a titrací vzniklého trijodidu thiosíranem [157]. Jodometrie byla užita i ke stanovení chloru [158], kyslíčnicku siřičitého volného i vázaného ve víně [159], síry převedením na siřík, reakcí siříku s  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{I}^-$  a titrací vzniklého jodu thiosíranem [160], siřičitanů v barevných kapalinách [161], sirouhlíku [162], síranů srážením nadbytkem  $\text{BaCrO}_4$  s jodometrickou titrací  $\text{CrO}_4^{2-}$  [163] a malých množství selenanů za přítomnosti seleničtanů [164].

Byly popsány rovněž coulometrická automatická titrace boranů jodem [165] a polarizační titrace jodu thiosíranem se střídavým proudem [166].

## 2. Titrace jodičnanem

Titrace jodičnanem byla užita ke stanovení Sn(II) a As(III) [167], ke stanovení cínu bipotenciometricky v železářských materiálech [168], dále ke stanovení Tl(I) v prostředí HCl—KBr ( $\text{HgCl}_2$ ) [169]. Byly stanoveny siřičtanové ionty v množství 10—30  $\mu\text{g}$ , dále 10—1200

p. p. m.  $H_2S$  ve vzduchu a síra v železných ingotech po převedení na  $H_2S$  [170]. Jodidy byly stanoveny i vedle bromidů, chloridů a jodu za přítomnosti chloroformu, kterým se extrahuje uvolněný jod [171]. Byla vyvinuta standardizační metoda pro stanovení volného chloru ve vodě. Po přidání KI a standardizovaného  $Na_2S_2O_3$  se titruje roztokem  $KIO_3$ . Použité napětí je 200 mV, roztok obsahuje  $H_2SO_4$  [172].

### 3. Titrace bromem

Titrace bromem bylo užito především při coulometrických stanoveních s biamperometrickou nebo bipotenciometrickou indikací. Takto byl stanoven  $SO_2$  v plynech [173], jodidy [174, 175], Tl(I) [176], 30—1000  $\mu g$  As(III) s chybou 0,5 % [177], 10—1570  $\mu g$  Sb(III) s chybou 1  $\mu g$  [178], Co v medikamentech jako oxychinolát [179], Fe(II) [180], Al jako oxychinolát [181] případně po extrakci benzenem [182] a některé kovy jako cheláty s oxychinolinem [183].

Klasickou biamperometrickou technikou byly stanoveny jodidy [184], antimon [185], a Fe(II), As(III) a Sb(III) v prostředí bezvodé kyseliny octové [186]. As v ocelářských materiálech byl stanoven bipotenciometricky [168]. Zinek byl stanoven nepřímou. Po reakci  $Zn^{2+}$  s roztokem tetrathiokyanatomercurátovým byla sraženina obsahující Zn odcentrifugována a v kapalině stanoven zbylý rhodanidový ion titrací bromem [187].

### 4. Titrace bromičnanem

Je popsáno stanovení antimonu ve slitinách s olovem a címem s platinovými elektrodami při napětí 2 V [188], pětimočného vanadu redukcí hydrazinem a zpětnou titrací bromičnanem v prostředí HCl [189], stanovení kyseliny askorbové [190] a nepřímé stanovení síranů reakcí s  $BaCrO_4$  za horka v kyselém roztoku, přidáním nadbytku As(III) ke zredukování vzniklého  $Cr_2O_7^{2-}$  a retitrací roztokem  $KBrO_3$  [191]. As a Sb byly rovněž titrovány biamperometricky bromičnanem [192]. Hořčík byl stanoven jako oxychinolát v komerčním vápně. Oxychinolát byl rozpuštěn v HCl, přidán KBr a titrováno bromičnanem při EMN 35 mV až do malého nadbytku, který pak byl retitrován arsenitanem [193].

### 5. Titrace chlorem

Coulometricky byl stanoven As(III) [194], Tl(I) [176] a  $SO_2$  s použitím elektrolytický vyrobeného chloru nebo i jiného halogenu [195].

### 6. Titrace solemi železnatými a železitými

Roztoky solí železnatých bylo použito jako titračního činidla ke stanovení dusičnanů [196] a dusičnanů a esterů kyseliny dusičné ve výbušninách vedle velkých koncentrací kyseliny sírové [197, 198]. Byly stanoveny  $NaMnO_4$  a  $CrO_3$  v ledové kyselině octové [199] a chrom a vanad titrací Mohrovou solí [200]. Měď byla titrována roztokem Fe(II) za přítomnosti fluoridu, který vhodně posunuje redox potenciál systému Fe(II)/Fe(III) a činí reakci mezi Cu a Fe kvantitativní. Bylo však zjištěno, že biamperometrické provedení této titrace je méně přesné než potenciometrie (nižší výsledky) [201]. Bylo vypracováno stanovení vanadu pětimočného v chromitu titrací dvojmocným železem, při čemž je chrom zamaskován jako peroxotitanový komplex [202], vanadu a železa titrací

roztoky Fe(II) a kyseliny askorbové [203], vanadu v ocelích a ferroslitinách [204] a manganu a chromu ve slitinových ocelích titrací Mohrovou solí [205].

Byla popsána polarisační titrace se systémem Fe(II)—V(V) se střídavým proudem [206] a stanovení manganu, chromu a vanadu Mohrovou solí za použití elektrodového systému Pt-stacionární—Pt-rotační [207].

Roztoku železa trojmocného jako titračního činidla bylo použito ke stanovení U(IV), přesnost biamperometrické titrace byla však menší než při titraci se spektrofotometrickou indikací [208]. Mikrogramová množství Co(II) byla titrována trojmocným železem za přítomnosti nadbytku *o*-fenanthrolinu v roztoku s chybou menší než 1 %. Indikace byla buď amperometrická, nebo biamperometrická s EMN 1,05 V. Při použití bipotenciometrické indikace byla chyba 2—2,5 % [209].

Coulometrická titrace ionty Fe(III) byla užita ke stanovení Cr a V ve slitinách [210] a ke stanovení Ti. Titan byl před titrací zredukován amalgamem zinku. Lze stanovit 200—2000  $\mu\text{g}$  Ti s chybou 0,4 % při EMN na indikačních elektrodách 100—500 mV resp. koncentrace 0,0001—0,001 % Ti s chybou  $\pm 3,8$  % při EMN 300—400 mV. Za přítomnosti kyseliny šťavelové jsou oba titrační systémy reversibilní [211, 212].

## 7. Titrace solemi ceritými a ceričitými

Ceritých iontů bylo užito k titraci alkalického roztoku ferrikyanidu s indikací na jedné i dvou polarisovatelných elektrodách. S použitím jedné indikační elektrody bylo dosaženo lineárnější závislosti mezi proudem a koncentrací. Titrace lze využít i ke stanovení látek, které reagují pomalu s nadbytkem ferrikyanidu v alkalickém prostředí [213].

Roztokem ceričitých iontů byly stanoveny ionty ferrokyanidové coulometricky (na indikačních elektrodách vloženo 1,210 V) [214]. Dále byly ceričitou solí tirovány antimon a arsen v anodových kalech. Sb byl titrován v 6 N-HCl při napětí 60 mV a teplotě 0 °C, kdy je systém Sb(V)—Sb(III) reversibilní, pak byl roztok upraven na 4 N-HCl, teplota zvýšena na 15—22 °C a přidán ICl ke zvýšení reversibility systému As(V)—As(III) a provedena titrace As [215].

Kobalt byl stanoven ceričitou solí jako fenanthrolinový komplex amperometrií s jednou i se dvěma indikačními elektrodami [216], železo bylo stanoveno ve vodném roztoku [217] i v ledové kyselině octové [218]. Jsou popsány značně selektivní titrace thalia ve 2 N-HCl při teplotě 70 °C [219], stanovení kobaltu za přítomnosti 0,5 % EDTA při pH 6,2 [220] i stanovení mědi, kadmia, kobaltu a niklu s využitím jejich pyridinthio-kyanatanových komplexů [221]. Ionty rhodanidové byly titrovány ceričitou solí [222], síran hydrazinu byl stanoven buď síranem ceričitým nebo manganistanem [223]. Jodidy byly titrovány elektrolyticky vyrobenými ionty Ce(IV) [224].

## 8. Titrace manganistanem

Již v roce 1928 bylo použito dvojice platinových elektrod, z nichž jedna byla z hladké platiny a druhá pokryta platinovou černí k indikaci titrace Fe(II) roztoky manganistanu nebo dvojchromanu, arsenitanu roztokem bromičnanu a jodu thiosíranem. Elektrody byly spojeny přes odpor a byl měřen jejich potenciální rozdíl [225]. Roku 1929 byla pak užita dvojice platinových elektrod (resp. elektrody Ag—Pt) při titraci manganu [226].

Lingane a Karplus [227] vypracovali metodu stanovení manganu titrací manganistanem, která pak byla biamperometricky provedena několika dalšími autory [228—230]. Dále byla provedena biamperometrická titrace Tl(I) v prostředí HCl—KBr [169]. titrace U(IV) za přítomnosti železa s jednou i se dvěma indikačními elektrodami [231].



a stanovení směsi vanadu čtyřmocného a pětimocného titrací nejprve roztokem Fe(II) a pak  $\text{MnO}_4^-$  [232]. Je uvedena i polarizační titrace jodidů roztokem  $\text{KMnO}_4$  [233].

### 9. Titrace dvojchromanem

Byly popsány titrace Fe(II) [234, 235] a stanovení Co za přítomnosti EDTA [236]. Bipotenciometrická titrace 70—141 mg velmi čistého plutonia byla provedena po rozpuštění kovového vzorku ve 4 N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  a zredukování na trojmocenství v Jonesově reduktoru. Byly použity zlaté elektrody s proudem asi 2  $\mu\text{A}$ . Standardní odchylka měření byla 0,04 % [237]. Bipotenciometrické indikace bylo použito pro řadu titrací roztokem dvojchromanu i pro titrace komplexometrické, srážecí a akvometrii [238].

### 10. Titrace roztoky ferrokyanidu a ferrikyanidu

Ferrokyanidu bylo použito ke stanovení vanadu [239] a trojmocného thalia [240].

Ferrikyanidem byl stanoven selen v prostředí 3,5—5 N-NaOH nebo 2—3 N-KOH při teplotě 55—65 °C a za katalysy  $\text{OsO}_4$  s indikací na platinových elektrodách [241, 242], formaldehyd při 40—50 °C [243], kyselina askorbová v mírně alkalickém prostředí [244], kobalt bipotenciometricky [245]. Coulometricky s biamperometrickou indikací byly stanoveny Cr(III) v silně alkalickém prostředí [246] a  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  [247]. Thiostrany byly stanoveny alkalickým roztokem ferrikyanidu za katalysy  $\text{OsO}_4$  [248], různé sirné sloučeniny byly titrovány ferrikyanidem v alkalickém prostředí při teplotě 50 °C bez katalysátoru i za katalysy  $\text{OsO}_4$  [249, 250]. Byl podán přehled použití biamperometrie pro indikaci titrací ferrikyanidem za katalysy  $\text{OsO}_4$  [251].

### 11. Titrace solemi arsenu(III)

Stanovení  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  a organických sirných derivátů bylo provedeno oxidací jodičnanem a retitrací ionty As(III) [252]. Roztoky As(III) byly dále užity k selektivní redukcí  $\text{H}_2\text{SO}_5$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  s katalysátorem složení  $\text{OsO}_4 + \text{MoO}_4^{2-}$  při 60—70 °C v silně kyselém prostředí. Indikováno bylo buď pomocí páru platinových elektrod nebo dvojice Pt—grafit [253]. Ferrikyanid byl stanoven v alkalickém roztoku s  $\text{OsO}_4$  jako katalysátorem [254] a mravenčany nepřímo oxidací nadbytkem ferrikyanidu a retitrací roztokem As(III) [255].

### 12. Titrace roztoky mědi

Bromičnanové ionty byly stanoveny redukcí nadbytkem bromidu a coulometrickou titrací vzniklého bromu jednomocnou mědí [256]. 17—1700  $\mu\text{g}$  Cr(VI) a 37—750  $\mu\text{g}$  V(V) bylo coulometricky titrováno ionty jednomocné mědi s chybou 0,13 % [257].

Roztoku Cu(III) (komplex s jodistanem  $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$  nebo telluranem  $\text{K}_9[\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2]$ ) bylo použito k biamperometrické titraci As, Sb,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{I}^-$  a  $\text{CN}^-$ . Redox potenciál systému Cu(III)—Cu(II) je pro uvedené komplexy v alkalickém prostředí +1,8 V. Výsledky stanovení však nebyly příliš spolehlivé [258].

### 13. Titrace ionty cínatými

Byly popsány coulometrické titrace mědi(II) [259], bromu, jodu a ceru(IV) [260—262] a jodu [263]. 0,5—23 mg Au(III) bylo coulometricky stanoveno s chybou  $\pm 0,3$  % se zlatými indikačními elektrodami při napětí 150 mV [264].

## 14. Titrace kyselinou askorbovou

Fe(III) bylo stanoveno v kalných a barevných roztocích [265] i v kovovém niklu, ferrosloučeninách a chromových ocelích [266]. Ce(IV) a Fe(III) byly titrovány za sebou [267]. V, Mo a Cr byly ve směsi selektivně stanoveny [268], W byl titrován samostatně i ve směsi s V [269]. Směs asi stejných množství V(V) a Mo(VI) byla titrována v 1,0 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  s elektrodami Pt—grafit. První se titruje vanad. Lze stanovit 9—50 mg každého kovu s chybou  $\pm 2,5\%$  [270]. Kobalt(III) [271] a zlato(III) s kobaltem(III) [272] byly titrovány jako karbonátové komplexy.

## 15. Titrace jinými činidly

Elektrolyticky vyrobeného pětimocného uranu bylo použito k titraci Fe(III) v radiačně dosimetrickém roztoku Fe(II) [273], ke stanovení 0,025—25 mg Fe(III) v prostředí 0,02—0,1 M- $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  nebo  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  a HCl o pH 1,5—2,5 s chybou  $\pm 0,2\%$  [274] a ke stanovení V(V) při pH 1,5—2,0 i vedle nadbytku uranu [275].

Elektrolyticky vyrobenými ionty Ag(II) byly biamprometricky titrovány Ce(III), As(III), V(IV) a kyselina šťavelová [276] i Mn(II), As(III) a Ce(III) [277]. Mn(II) byl oxydován ionty Ag(II) a vzniklý manganistan byl pak titrován elektrolyticky vyrobenými ionty V(IV) při teplotě 30—40 °C. Chyba pro stanovení 0,3—1,7 mg Mn je 0,5 % [278].

Šestimocný uran byl biamprometricky stanoven solí chromatou za použití rotujících a vibrujících platinových mikroelektrod, při čemž neruší Pb do poměru 1 : 50 a Zr a Th do 1 : 1000. Fe(III) bylo stanoveno titrací při vloženém EMN 0 V, při EMN 0,5 V byla titrována suma Fe + U [279].

Stanovení Co(II) bylo provedeno oxidací na Co(III) nadbytkem ferrikyanidu a ten zpětně titrován roztokem Co(II), s použitím bipotenciometrické indikace. Fe, Al a Th se vysrážejí nebo maskují kyselinou citronovou, Ni(II), Ca(II), Mg(II) a  $\text{F}^-$  neruší [280].

Vanad(V) byl titrován ionty Ti(III) v 6 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dochází ke stupňovité redukci V(V)—V(IV)—V(III), kde první stupeň je reversibilní a druhý irreversibilní [281]. Coulometrické titrace ionty Ti(III) bylo užito ke stanovení U a V ve směsi [282].

Vanadičenanem byl titrován kobalt za přítomnosti EDTA [283] a bromnanem dusičnan amonný a karbamid ve směsi, se dvěma draslíkovými elektrodami při EMN 200 mV [284].

Jodmonochlorid jako titrační činidlo byl použit ke stanovení Fe(II) [285], Sb(III) + As(III) [286] a As(III) s EMN 0,8 V [287]. Síranem hydrazinia byl stanoven brom [288] a chloridem hydrazinia řada oxidačních i redukčních činidel buď titrací uvolněného jodu po přidání jodidu nebo titrací nadbytku jodu [289].

Stanovení dusíku a amonných solí v hnojivech titrací chlornanem bylo provedeno při pH 7—8 [290], veškerý dusík v křídách obsahujících  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  byl stanoven titrací  $\text{NH}_4^+$  roztokem NaOCl + KBr po elektrolytické redukci dusičnanu [291] a 14—230  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_3$  bylo stanoveno coulometricky bromnanem v boritanovém tlumiči s chybou menší než 0,2  $\mu\text{g}$  [292].

U(IV) byl stanoven řadou oxidačních činidel [293]. Ce(IV) byl titrován kupferonem a neokupferonem s elektrodami Pt stac.—Pt rot. [294]. Elektrolyticky vyrobený Mn(III) byl užit jako titrant pro stanovení řady látek. Nadbytek Mn(III) je retitrován elektrolyticky vyrobenými ionty Fe(II), s indikací biamprometrickou, bipotenciometrickou i potenciometrickou. V praxi se nejlépe osvědčila potenciometrická indikace [295].

Přehledně byla zpracována řada redox titrací s biamprometrickou indikací [296] i polarizačních titrací se střídavým proudem [116, 117, 297].

### d) Srážecí a komplexometrické titrace

K indikaci srážecích a komplexometrických titrací lze užít buď elektrod prvního druhu, které přímo reagují na změnu koncentrace titrované látky nebo titračního činidla (např. stříbrné elektrody pro argentometrické titrace), nebo inertních elektrod s použitím elektro-  
metrických indikátorů. V některých případech není přítomnost indikátoru nutná, protože titrační činidlo nebo titrovaná látka často obsahuje určité množství jiného oxidačního stupně téže látky, takže vznikne indikační redox systém.

## 1. Argentometrie

Již Salomon v roce 1897 titroval chloridy stříbrnými ionty a měřil proud mezi dvěma stříbrnými elektrodami [298—300]. Bylo provedeno biamperometrické stanovení chloridů s elektrodami druhého druhu Ag—AgCl [301, 302]. Bipotenciometricky byly titrovány chloridy [114] i chloridy a rhodanidy [303]. Titrace různých halogenidů uvádí řada autorů [304—309]. Chloridy byly stanoveny i v komerčně čistém titanu a zirkonu a ve vodě s elektrodami Ag—AgCl [310], v biologických materiálech coulometricky s automatickou aparaturou [311], nízké koncentrace chloridů byly titrovány s použitím elektrodo-  
vého systému Ag—amalgamované Au [312] i square-wave technikou se stříbrnými elektrodami [313]. Směs chloridů, bromidů a jodidů byla argentometricky stanovena polarisační titrací se dvěma stříbrnými amalgamovanými elektrodami ve slabě kyselém roztoku obsahujícím  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  jako koagulační činidlo [314].

Publikovány byly i titrace halogenidů a kyanidů buď na stříbrných elektrodách, nebo na platinových elektrodách s  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako indikátorem [315], titrace halogenidů, kyanidů a rhodanidů na rtuťových elektrodách [316, 317], stanovení siřníků, polysulfidů, thiosíranů [318] a merkaptanů [319] s platinovými elektrodami, coulometrická titrace mikro-  
gramových množství siřníků v amoniakálním prostředí s elektrodami Ag—Ag<sub>2</sub>S [320], coulometrické stanovení ferrikyanidu se stříbrnými elektrodami [321] a titrace Hg(II) s platinovými elektrodami a jodem jako indikátorem [322]. Byla publikována řada pří-  
kladů polarisačních argentometrických titrací [115—117, 166].

## 2. Titrace roztoky halogenidů

Roztok jodidu jako titrační činidlo byl užít ke stanovení iontů rtuťnatých [323—327] a stříbrných [328—330]. Chloridovými ionty byly titrovány Ag [331] a Hg(II) [317]. Titrací fluoridem byly stanoveny Ba, La(III), Th(IV), Ca [332] a Al, Ce(III) a Pb(II) [333] s  $\text{FeCl}_3$  jako indikátorem.

## 3. Titrace roztoky Hg(II) a Hg(I)

Byly stanoveny halogenidy, kyanidy a rhodanidy ionty Hg(I) i Hg(II) [316, 317], rhodanidy [334], thiosíraný [335] a polysulfidy a siřníky [318] byly titrovány ionty Hg(II). Wolframany a molybdenany byly titrovány jednomocnou rtuť s platinovými mikroelektrodami [336].

## 4. Titrace roztoky ferrokyanidu a ferrikyanidu

Ferrokyanidu jako srážecího činidla bylo nejčastěji použito ke stanovení zinku, kde se využívá tvoření málo rozpustné sloučeniny  $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Bylo indikováno vesměs

na platinových elektrodách bez vnitřního indikátoru, protože ferrokyanid obsahuje vždy určité množství ferrikyanidových iontů, které stačí k tomu, aby probíhal katodický elektrodoový děj. Indikace byla biamperometrická [337—342] i bipotenciometrická [168, 343].

Byl vypracován postup pro současné stanovení Zn a Cd, který využívá faktu, že po vysrážení Zn ferrokyanidem dojde k vylučování Cd v roztoku teprve po přidání iontů amonných (vzniká sloučenina  $\text{Cd}_6(\text{NH}_4)_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ ) [344].

Gallium bylo titrováno ferrokyanidem za vzniku sloučeniny  $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  [345]. Indium bylo stanoveno stejným způsobem a pro poměr In : ferrokyanid ve vznikající sraženině bylo nalezeno 5 : 4 [346]. Titrací ferrokyanidem byly stanoveny i Ca [347] a Ag a  $\text{Cl}^-$  na stříbrných elektrodách [348]. Roztoky ferrokyanidu i ferrikyanidu byly použity k titraci řady kovů [349].

## 5. Titrace jinými činidly

Byla titrována měď [350] roztokem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  s měděnými elektrodami a ionty Ba(II) roztokem síranů s Fe(III) jako indikátorem [351]. Octan kademnatý byl použit ke stanovení siřníků (pH 6,0—6,4, ruší kyanidy) [334, 352]. Yttrium bylo stanoveno titrací kupferonem s indikací na elektrodách Pt stacionární—Pt rotační s EMN 1,2 V v prostředí acetátového tlumiče o pH 3,5—6,0. Sraženina má složení  $\text{Y}(\text{Cup})_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cup}$  [353].

Draslík, ammonium a soli organických basí byly stanoveny po vysrážení tetrafenylboritanem polarisační titrací roztokem  $\text{TlNO}_3$  s elektrodami stříbrnými amalgamovanými nebo platinovými postříbřenými [354]. Molybden byl titrován dusičnanem olovnatým s platinovými elektrodami v octanovém tlumiči o pH 4—6. Předpokládané elektrodové reakce jsou  $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}$  na katodě a  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$  na anodě [355]. Titrací dusičnanem olovnatým byly stanoveny rovněž sírany za použití dvou olověných elektrod v nemíchaném roztoku [356].

## 6. Titrace komplexotvornými činidly

Biamperometrická nebo bipotenciometrická indikace titrací, při nichž vznikají rozpustné komplexy je prozatím téměř výhradně omezena na titrace roztoky EDTA a příbuzných látek. Bylo vypracováno stanovení Ca(II) a Cu(II) titrací 0,025 M roztokem EDTA s jednou nebo dvěma polarisovatelnými rtuťovými elektrodami, při čemž se do roztoku přidává malé množství komplexu  $\text{Hg}(\text{II})\text{—EDTA}$  [357]. Měď byla stanovena bipotenciometrickou titrací roztokem EDTA [358, 359] i biamperometricky s měděnými elektrodami [360]. Při coulometrické titraci mědi byla EDTA generována na rtuťové katodě (reakce  $\text{HgY}^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{Y}^{4-}$ ). Indikace byla bipotenciometrická s proudem asi 0,5  $\mu\text{A}$  na platinových drátkových elektrodách, které byly nejprve pozlaceny a pak portutěny. V prostředí amoniakálním o pH 10,5 bylo možno vedle mědi titrovat i Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb a Ni s chybou menší než 1 % [361].

Indium bylo stanoveno v chloroctanovém tlumiči o pH 3 po přidání nadbytku EDTA retitrací roztokem Fe(III) s biamperometrickou indikací s EMN 200 mV i bipotenciometricky s proudem 2,0  $\mu\text{A}$ . Obdobně lze titrovat i nikl [362]. Bylo stanoveno thorium v monazitových píscích titrací EDTA při pH 2,0—3,5 s platinovými elektrodami, při čemž neruší malé nadbytky Al(III),  $\text{UO}_2^{2+}$  a vzácných zemin [363] a thorium v uraninitu s vloženým EMN 110 mV a  $\text{Fe}^{2+}$  jako indikátorem [364]. Byly změřeny polarisační křivky při titraci U(IV) roztoky EDTA a  $\text{VO}_3^-$ , z kterých byla zjištěna reversibilita těchto systémů v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o pH 2,2 a v prostředí  $\text{HClO}_4$  o pH 1,5. Těchto roztoků

bylo použito ke stanovení U(IV) biamperometriky a bipotenciometriky s platinovými elektrodami při napětí 400–550 mV. Výsledky byly srovnány s potenciometrií a diferenční titrací s bimetalickým systémem. Biamperometrie a bipotenciometrie poskytly nejpřesnější výsledky [365].

Elektrody tvořené 0,5 % Pb amalgamem byly použity k biamperometrické indikaci titrace olova roztokem EDTA při pH 5 s dobře reprodukovatelnými výsledky [366]. Je publikována série prací, které popisují stanovení řady kovů titrací EDTA nebo jinými polyaminopolykarbonovými kyselinami s biamperometrickou indikací na platinových a grafitových elektrodách. Po upozornění na možnost titrace Fe(III), Cu a Tl [367] bylo vypracováno stanovení Fe(III) za přítomnosti Fe(II) v rudách a struskách s platinovými elektrodami o napětí asi 1 V [368], provedena obecná studie titrace Fe(III) EDTA [369], titrace Fe(III) EDTA s grafitovými elektrodami [370] a mikrotitrace Fe(III) na dvou stacionárních nebo dvou rotačních platinových elektrodách [371]. Jako maskovacího činidla je možno použít fluoridu. Dále je uvedeno velmi selektivní stanovení Tl(III) s platinovými elektrodami při napětí 0,2–1,8 V a pH 1–2 za současného maskování fluoridem [372], selektivní stanovení Cu(II) v rozmezí pH 1,9–10,7 s napětím 1,2–1,4 V na platinových elektrodách [373] a mikrostanovení Cu v hutních materiálech titrací až 0,0001 M-EDTA. Fe(III) je redukováno kyselinou askorbovou [374]. Byla provedena i titrace Th na platinových a grafitových elektrodách s napětím 1,5 V při pH 1,5 [375], čímž byla doplněna již dříve publikovaná metoda stanovení Th [363]. Za obdobných podmínek bylo titrováno indium [376]. Byla vypracována metoda stanovení Ca, Sr, Ba vedle Mg titrací EDTA v alkalickém prostředí (0,1 M-KOH) s platinovými elektrodami a EMN 1,5 V. Je možné stanovit Ca a Mg v tomtéž roztoku (vznikají dva zlomy na titrační křivce) [377]. Velmi selektivní stanovení Bi bylo provedeno v prostředí 0,4 M-HNO<sub>3</sub> [378] a Ga a In vedle sebe bylo titrováno EDTA a TTHA (kyselina triethylentetraminhexaoctová) s využitím faktu, že EDTA tvoří s oběma kovy cheláty typu 1 : 1, zatímco TTHA tvoří cheláty Ga<sub>2</sub>Y a InY [379]. Práce zabývající se stanovením reakčních poměrů některých kovů s různými polyaminopolykarbonovými kyselinami poukázala na některé možnosti stanovení [91].

Automatickou polarisační titrací EDTA byly stanoveny Ca a Mg v rudách a struskách [380]. Square-wave indikace s platinovými elektrodami byla použita k postupné titrací Fe(III) a Fe(II). Při pH 4,7–5,0 se roztokem EDTA ztitruje suma, pak se přidá nadbytek EDTA, pH se zvýší na 6,6–7,2 a titruje se ferrikyanidem [381]. Kadmium bylo stanoveno polarisační titrací se dvěma visícími rtuťovými kapkovými elektrodami. Byl přidán nadbytek komplexu Hg—EDTA a vytěsněná rtuť titrována standardním roztokem EDTA [382]. Diskutovány byly bipotenciometrické komplexometrické titrace [114].

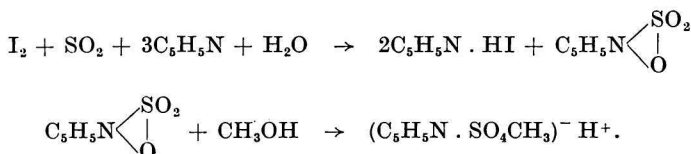
Elektrolyticky vyrobených sulfhydrylových sloučenin bylo použito ke komplexometrickým titracím Hg, Au a Cu i k redox stanovení ferrikyanidu v neutrálním nebo alkalickém prostředí s biamperometrickou indikací na dvou rtuťových kapkových elektrodách [383]. Zn a Cu byly bipotenciometriky titrovány v biologických srovnávacích roztokem tetraethylenpentinu (tetren) za použití dvojice rtuťových elektrod. pH pro titraci Cu je 5, pro titraci Zn 9,5 [384].

### e) *Akvametrie*

Akvametrie je velmi důležité odvětví chemické analýsy, které umožňuje kromě určení obsahu vody, přítomné přímo v různých látkách i stanovení mnoha dalších sloučenin a funkčních skupin, např. karbonových kyselin a jejich anhydridů, karbonylových

sloučenin, aminů, nitrilů, peroxidů, alkoholů aj., jakož i studium průběhu některých chemických dějů (esterifikace, hydrolysa apod.), s využitím reakcí, při nichž se uvolňuje nebo spotřebovává určité množství vody. Daleko nejpožívanější metodou stanovení vody je titrace zavedená roku 1935 K. Fischerem [385].

Titračním činidlem při tomto stanovení je  $I_2$  a  $SO_2$  v bezvodém methanolu a pyridinu (resp. dioxanu), které reaguje s vodou přibližně podle schématu



Titruje se buď přímo roztokem činidla, nebo se přidá nadbytek činidla a retitruje se roztokem vody v bezvodém methanolu. Vizuální indikace této titrace není příliš přesná a má jen omezené použití. Nejlepších výsledků je dosahováno použitím biamperometrické resp. bipotenciometrické indikace se dvěma platinovými elektrodami při vložených EMN 10—15 mV, která byla poprvé použita Wernimontem a Hopkinsonem v roce 1943 [386].

Metodika akvometrie je podrobně diskutována v monografii Mitchela a Smitha [25], kde jsou shrnuty publikované práce až do roku 1947. Zde se budeme zabývat aplikacemi titrace Fischerovým činidlem s indikací na dvou polarisovatelných elektrodách, které byly uveřejněny po roce 1947. Práce, popisující zařízení pro titrace Fischerovým činidlem jsou uvedeny v odstavci *Apparatura*.

## 1. Stanovení vody v anorganických látkách

Bylo popsáno stanovení vody v kapalném fluorovodíku [387] a ve fluoridech [388]. Je možno stanovit vodu v kapalném anhydridu kyseliny sírové [389] a v elementární síře [390]. Voda v dýmavé kyselině dusičné byla stanovena jednak přímou titrací Fischerovým činidlem [391], dále pak po neutralisaci roztokem pyridin—dimethylformamid a po přidání malého nadbytku Fischerova činidla retitrací standardním roztokem vody v methanolu [392]. Byla titrována voda ve výbušninách [393].

Stanovení vody bylo provedeno v dusičnanu amonném [394], v chloristanu amonném automaticky [395], malá množství vody v komerčním  $NaHCO_3$  byla titrována po extrakci suchým methanolem, při čemž byla prováděna korekce na malá množství uhličitanu, rozpuštěná v methanolu [396].

Pro stanovení vody v plynech byla použita průtoková cela obsahující Fischerovo činidlo, kterou prochází analyzovaný plyn, při čemž jsou měřeny změny proudu mezi elektrodami. Takto byla stanovena voda ve vzduchu, v dusíku i plynných uhlovodících [397] i vlhkost adsorbovaná na kovovém uranu a kysličníku uranitém [398].

Voda v halogenidech některých přechodných kovů (Ti, V) byla stanovena po destilaci v prostředí benzen—ethanol [399]. Pro stanovení velmi malých koncentrací vody (0,0005 %) v různých materiálech bylo použito modifikované Fischerovy titrace [400], byla popsána i coulometrická titrace vody [401]. Modifikovaná Fischerova titrace byla použita ke stanovení vody v  $KF_2$  [402].

Titrace vody je možno použít k nepřímému stanovení kyslíku. 0,0008—0,6 % kyslíku v mědi bylo stanoveno po redukcí vodíkem a absorpci vzniklé vody v methanolu přímou.

titrací Fischerovým činidlem [403]. Kyslík v kovovém vápniku může být stanoven reakcí CaO se salicylovou kyselinou v methanolu a titrací vzniklé vody [404].

Asi 35 p. p. m. vodíku, přítomného jako HF ve vzorcích  $UF_4$  a  $MgF_2$  bylo nepřímě stanoveno Fischerovou titrací. Vzorek byl zahříván v proudu suchého dusíku, který pak procházel nad horkým uhlíčitánem sodným. HF byl tak konvertován na  $H_2O$ , která byla vedena do titrační cely, obsahující suchý methanol a známý nadbytek Fischerova činidla, který pak byl ztitrován vodou [405].

Aby byla odstraněna interference Fe(III) při stanovení vody (Fe(III) oxyduje Fischerovo činidlo), bylo navrženo maskování pomocí 8-hydroxychinolinu [406].

## 2. Stanovení vody v organických látkách

### *Organická rozpouštědla*

Byly popsány titrace vody v různých organických rozpouštědlech, barvách a fermech [407, 408], v butylacetátu [409], benzenu [410], kapalných uhlovodících [411], vinyletherech [412]. Voda v organických rozpouštědlech v koncentraci menší než  $5 \mu\text{g/l}$  byla titrována coulometricky s bipotenciometrickou indikací [413]. 10 p. p. m. vody v organických kapalinách bylo stanoveno bipotenciometricky [414], kontinuální měření stop vody v organických rozpouštědlech bylo provedeno coulometricky [84]. 0,01 až 3 mg vody v benzenu, ethylenglykolu aj. bylo titrováno s chybou  $\pm 1 \%$  [81].

### *Farmaceutické preparáty*

Voda byla stanovena v rostlinných preparátech (např. *digitalis*) [415], v dehtech užívaných v medicíně [416], v dihydrostreptomycinu [75] a v řadě extraktů, alkaloidů a chemoterapeutik [417].

### *Oleje*

Bylo popsáno stanovení vody v olejích [418, 419], olejích a tucích [420], transformátorových olejích [421], v chladicích olejích automaticky v prostředí methanol—chloroform 1 : 1 [65] a ve směsích chladicích olejů [422].

### *Plastické hmoty a polymery*

Lze stanovit vodu v nylonu [423], v polyamidových vláknech [424], v siloxanových polymerech [425] i v polymerech formaldehydu po extrakci suchým methanolem [426] a v různých plastických hmotách [427].

### *Potravinářské materiály*

Voda byla titrována v různých potravinách [428], v pekařském zboží [429, 430], v cukrářském zboží [431], v dehydratovaných potravinách [432], v dehydratovaném vaječném bílku [433] i v zrninách [434] a olejinách [435].

### *Různé*

Byla titrována voda v uhlí [436], v methanthiolu a ethanthiolu [437], v alifatických ketonech [438], v alginátech [439] a v plynných uhlovodících s použitím průtokové

cely, obsahující ethylenglykol a Fischerovo činidlo [440]. Bipotenciometricky byly stanoveny nízké koncentrace vody v uhlovodících prostých merkaptanů za katalysy *N*-ethyl-piperidinu [441]. Bylo popsáno mikrostanovení vody v různých organických látkách [442].

Vzhledem k tomu, že silanoly reagují s činidlem K. Fischera, bylo titrace tímto činidlem použito ke stanovení silanolů [443, 444], při titraci vody v silikonech, které obsahují silanoly bylo jako rozpouštědel použito vyšších alkoholů, ve kterých reakce silanolu s Fischerovým činidlem probíhá pomalu [445]. Rovněž vinylletery reagují s Fischerovým činidlem, a proto bylo při přípravě Fischerova činidla použito methylcellosolvu, který tuto rušivou reakci zpomaluje [446].

Titrace činidlem K. Fischera bylo použito i ke stanovení snadno hydrolyzujících chloridů (např.  $\text{AcNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ ) [447] a *N*-halogenosloučenin (např. chloraminu *T*) [448].

Byl sledován vliv tetraethylolova, aromatických a olefinických sloučenin, oxidačních inhibitorů a merkaptanů na stanovení vody [449], popsány modifikované titrace Fischerovým činidlem za použití dioxanu [450] a methylcellosolvu [451] místo methanolu a provedeno porovnání bipotenciometrické indikace a potenciometrické indikace se skleněnou a kalomelovou elektrodou [452]. Byla popsána i modifikovaná coulometrická titrace vody s bipotenciometrickou indikací [453].

### *Abecední přehled titrovaných sloučenin*

<i>Sloučenina</i>	<i>Titrační činidlo</i>	<i>Citace</i>
Ag: $\text{Ag}^+$	$\text{I}^-$	[328—330]
	$\text{Cl}^-$	[331]
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	[348]
Al: hlinitan Na	HCl	[113]
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Br}_2$	[181, 182]
	$\text{F}^-$	[333]
As: $\text{AsO}_3^-$	$\text{I}_2$	[141]
	$\text{IO}_3^-$	[167]
	$\text{Br}_2$	[177, 168, 186]
	$\text{BrO}_3^-$	[192, 225]
	$\text{Cl}_2$	[194]
	ICl	[286, 287]
	$\text{Ce}^{4+}$	[215]
	Cu(III)	[258]
	Ag(II)	[276]
$\text{AsO}_3^-, \text{AsO}_4^{3-}$	$\text{I}_2, \text{I}^-$	[150, 151]
Au: Au(III)	$\text{Sn}^{2+}$	[264]
	kyselina askorbová	[272]
	sulfhydrikové sloučeniny	[383]
B: borany	$\text{I}_2$	[165]
Ba: $\text{Ba}^{2+}$	$\text{F}^-$	[332]
	$\text{SO}_4^{2-}$	[351]
	EDTA	[361, 377]



<i>Sloučenina</i>	<i>Titrační činidlo</i>	<i>Citace</i>
Bi: Bi <sup>3+</sup>	EDTA	[378]
Br: BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> /Cu <sup>+</sup>	[256]
Br <sub>2</sub>	Sn <sup>2+</sup>	[260—262]
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[288]
Br <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	[304—309, 314, 315—317]
	Hg(I), Hg(II)	[316, 317]
C: CN <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	[156]
	Cu(III)	[258]
	Ag <sup>+</sup>	[315—317]
	Hg(I), Hg(II)	[316, 317]
Ca: Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	[332]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	[347]
	EDTA	[357, 361, 377, 380]
Cd: Cd <sup>2+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	[221]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	[344]
	EDTA	[361, 382]
Ce: Ce <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	[260—262]
	kyselina askorbová	[267]
Ce <sup>3+</sup>	Ag(II)	[276, 277]
	F <sup>-</sup>	[333]
Cl: Cl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[158]
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[172]
Cl <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	[114, 298—317]
	Hg(I), Hg(II)	[316, 317]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	[348]
Co: Co <sup>2+</sup>	Br <sub>2</sub>	[179]
	Fe <sup>3+</sup>	[209]
	Ce <sup>4+</sup>	[216, 220, 221]
	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	[236]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	[245]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Co <sup>2+</sup>	[280]
	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[283]
	kyselina askorbová	[271, 272]
Cr: Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	[210]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	[246]
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /I <sub>2</sub>	[140]
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	[199]
	Mohrova sůl	[200, 205, 207]
	Cu(I)	[257]
	kyselina askorbová	[268]
Cu: Cu <sup>+</sup>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[143—146]
	Ce <sup>4+</sup>	[221]
Cu <sup>2+</sup>	NaOH	[111]
	Fe <sup>2+</sup>	[201]
	Sn <sup>2+</sup>	[259]

<i>Sloučenina</i>	<i>Titrační činidlo</i>	<i>Číslice</i>
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[350]
	EDTA	[357—359, 360, 361, 367, 373, 374]
	sulfhydrylové sloučeniny	[383]
	tetren	[384]
Fe: Fe <sup>2+</sup>	Fr <sub>2</sub>	[180, 186]
	Ce <sup>4+</sup>	[217, 218]
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	[225]
	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	[234, 235]
	ICl	[285]
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	EDTA, Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	[381]
Fe <sup>3+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /I <sub>2</sub>	[140]
	Fe <sup>2+</sup> , kyselina askorbová	[203]
	kyselina askorbová	[265—267]
	U(V)	[273, 274]
	Cr <sup>2+</sup>	[279]
	EDTA	[367—371]
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Ce <sup>4+</sup>	[214]
	Cu(III)	[258]
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Ce <sup>3+</sup>	[213]
	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	[254]
	Ag <sup>+</sup>	[321]
	sulfhydrylové sloučeniny	[383]
Ga: Ga <sup>3+</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	[345]
	EDTA, TTHA	[379]
H: H <sup>+</sup>	Fischerovo činidlo	[405]
Hg: Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	[322]
	I <sup>-</sup>	[323—327]
	Cl <sup>-</sup>	[317]
	sulfhydrylové sloučeniny	[383]
I: I <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[26, 118, 119, 37, 38, 121, 139, 166, 225]
	Sn <sup>2+</sup>	[260—263]
I <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[120, 157]
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[171]
	Br <sub>2</sub>	[174, 175, 184]
	Ce <sup>4+</sup>	[224]
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[233]
	Cu(III)	[258]
	Ag <sup>+</sup>	[304—309, 314—317]
	Hg(I), Hg(II)	[316, 317]
In: In <sup>3+</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	[346]
	EDTA	[362, 376]
	EDTA, TTHA	[379]
K: K <sup>+</sup>	tetrafenylboritan, TINO <sub>3</sub>	[354]
La: La <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	[332]

<i>Sloučenina</i>	<i>Titrační činidlo</i>	<i>Citace</i>
Mg: Mg <sup>2+</sup>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[149]
	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	[193]
	EDTA	[377, 380]
Mn: Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[226—230]
	Ag(II)	[277]
	Ag(II)/V(IV)	[278]
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	[199]
	Mohrova sůl	[205, 207]
Mo: MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	kyselina askorbová	[268, 270]
	Hg(I)	[336]
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[355]
N: NH <sub>3</sub>	BrO <sup>-</sup>	[284, 292]
	ClO <sup>-</sup>	[290]
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + KBr	[291]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	tetrafenylboritan, TINO <sub>3</sub>	[354]
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	[196—198]
Ni: Ni <sup>2+</sup>	I <sub>2</sub>	[147]
	Ce <sup>4+</sup>	[221]
	EDTA	[361, 362]
O: O <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[22, 33, 36, 39, 122—136]
	Fischerovo činidlo	[403, 404]
O <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[137, 138]
Pb: Pb <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	[333]
	EDTA	[361, 366]
Pu: Pu <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	[237]
S: S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub>	[56, 120]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	[248]
	Hg(II)	[335]
:S <sup>2-</sup> , (polysulfidy)	I <sub>2</sub>	[155]
	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[166]
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[170]
	Ag <sup>+</sup>	[318—320]
	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	[334, 352]
SO <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[159]
	Br <sub>2</sub>	[173]
	Cl <sub>2</sub>	[195]
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[161]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub>	[152]
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[163]
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> /BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[191]
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[356]
:SCN <sup>-</sup>	Ce <sup>4+</sup>	[222]
	Ag <sup>+</sup>	[303, 316, 317]
	Hg(I), Hg(II)	[316, 317, 334]
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	[253]
:CS <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[162]

<i>Sloučenina</i>	<i>Titrační činidlo</i>	<i>Cítace</i>
různé sloučeniny S	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	[249, 250]
	$\text{IO}_3^-/\text{AsO}_3^{3-}$	[252]
Sb: $\text{Sb}^{3+}$	$\text{I}_2$	[142]
	$\text{Br}_2$	[178, 185, 186]
	$\text{BrO}_3^-$	[188, 192]
	$\text{ICl}$	[286]
	$\text{Ce}^{4+}$	[215]
	$\text{Cu}(\text{III})$	[258]
Sb(V)	$\text{I}^-$	[150]
Se: $\text{SeO}_3^{2-}$	$\text{I}_2$	[153, 154]
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	[241, 242, 247]
$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{I}_2$	[152, 164]
Sn: $\text{Sn}^{2+}$	$\text{I}_2$	[152]
	$\text{IO}_3^-$	[167, 168]
Sr: $\text{Sr}^{2+}$	EDTA	[361, 377]
Th: $\text{Th}^{4+}$	$\text{F}^-$	[332]
	EDTA	[363, 364, 375]
Ti: $\text{Ti}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	[211, 212]
Tl: $\text{Tl}^+$	$\text{IO}_3^-$	[169]
	$\text{Br}_2$	[176]
	$\text{Cl}_2$	[176]
	$\text{Ce}^{4+}$	[219]
	$\text{MnO}_4^-$	[169]
$\text{Tl}^{3+}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{I}_2$	[145, 148]
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	[240]
	EDTA	[367, 372]
U: $\text{U}(\text{IV})$	$\text{Fe}^{3+}$	[208]
	$\text{MnO}_4^-$	[231]
	různá oxidační činidla	[293]
	EDTA, $\text{VO}_3^-$	[365]
$\text{U}(\text{VI})$	$\text{Cr}^{2+}$	[279]
	$\text{Ti}^{3+}$	[282]
V: $\text{V}(\text{IV})$	$\text{Fe}^{3+}$	[210]
	$\text{Ag}(\text{II})$	[276, 277]
$\text{V}(\text{IV}), \text{V}(\text{V})$	$\text{Fe}^{2+}/\text{MnO}_4^-$	[232]
$\text{V}(\text{V})$	$\text{Fe}^{2+}$	[202, 204, 206]
	$\text{Fe}^{2+}$ , kyselina askorbová	[203]
	Mohrova sůl	[200, 207]
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	[239]
	$\text{Cu}(\text{I})$	[257]
	$\text{U}(\text{V})$	[275]
	$\text{Ti}^{3+}$	[281, 282]
	kyselina askorbová	[268, 270]
	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{BrO}_3^-$	[189]
W: $\text{WO}_4^{2-}$	kyselina askorbová	[269]
	$\text{Hg}(\text{I})$	[336]
Y: $\text{Y}^{3+}$	kupferron	[353]

<i>Sloučenina</i>	<i>Titrační činidlo</i>	<i>Citace</i>
Zn: Zn <sup>2+</sup>	I <sub>2</sub>	[152]
	Br <sub>2</sub>	[187]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	[168, 337—344]
	EDTA	[361]
	tetren	[384]

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТИТРОВАНИЯ  
С ДВУМЯ ПОЛЯРИЗУЮЩИМИСЯ ЭЛЕКТРОДАМИ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ РЕАКТИВОМ К. ФИШЕРА

К. Штулик, Ф. Выдра

Поляррографический институт Я. Гейровского ЧСАН,  
аналитическая лаборатория, Прага

Электрометрические титрования с двумя поляризуемыми электродами (биамперометрические и бипотенциометрические титрования) уже много лет применяются в неорганическом и органическом анализе. В предложенной работе обобщается применение этих методик при определении неорганических веществ и при определении воды реактивом К. Фишера. Описывается также конструкция титрационных аппаратур. Реферат дополнен алфавитным указателем титрованных веществ с приведением примененных титрационных реактивов.

*Preložila T. Dillingarová*

ELEKTROMETRISCHE TITRATION  
MIT ZWEI POLARISIERBAREN ELEKTRODEN.  
BESTIMMUNG ANORGANISCHER STOFFE  
UND DIE WASSERGEHALTBESTIMMUNG  
MIT DEM K. FISCHER-REAGENS

К. Štulík, F. Vydra

Polarographisches Institut J. Heyrovský, Analytisches Laboratorium,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Praha

Die Elektrometrischen Titrations mit zwei polarisierbaren Elektroden (biamprometrische und bipotentiometrische Titrations) werden in der anorganischen und organischen Analyse schon jahrelang benutzt. Die vorliegende Arbeit stellt eine Zusammenfassung der Applikationen dieser Methoden bei der Bestimmung anorganischer Stoffe und bei der Wassergehaltbestimmung mit dem K. Fischer-Reagens dar. Es wird zugleich die Aufmerksamkeit auch auf die Konstruktion der Titrationsapparaturen gerichtet. Das Referat ist durch einen alphabetischen Überblick über die titrierten Stoffe mit Angabe verwendeter Titrationsreagenzien ergänzt.

*Preložil M. Liška*

## LITERATURA

1. Štulík K., Vydra F., *Chem. listy* **60**, 628 (1966).
2. Item, *Chemist-Analyst* **55**, 24 (1966).
3. Stock J. T., *Metallurgia* **37**, 220 (1948).
4. Item, *ibid.* **46**, 209 (1952).
5. Item, *ibid.* **55**, 48 (1957).
6. Item, *Microchem. J.* **3**, 543 (1959).
7. Item, *Rev. Univ. Ind. Santander, Colombia* **3**, 149 (1961).
8. Csanyi L., Szemes O. E., *Mag. Kém. Folyóirat* **59**, 366 (1953).
9. Ersepke E., *Chemie* **7**, 16 (1951).
10. Bradbury J. H., *Chemistry & Industry* **1956**, 922.
11. Oehme F., *Mitt. Inst. Chem. Phys. Analysenmeth., Weilheim/obb.* **2**, 54 (1959).
12. Pinxteren J. A. C. van, *Pharm. Weekbl.* **96**, 846 (1961).
13. Savickaja I. S., Songina O. A., *Zav. lab.* **26**, 282, 647 (1960).
14. Hsiang, Kuo Pó, *Hua Hsueh Tung Pao* **1962** (7), 29.
15. Songina O. A., *Izv. Akad. nauk. Kaz. SSR, Ser. chim.* **1960** (1), 86.
16. Kies H. L., *Anal. Chim. Acta* **18**, 14 (1958).
17. Alonso C. R., *Rev. Fac. Farm. Univ. Central Venezuela* **4**, 133 (1963).
18. Dušinský G., *Pharmazie* **12**, 309 (1957).
19. Lisowski Z., *Farm. Polska* **16**, 298 (1960).
20. Tanaka N., *Japan Analyst* **4**, 646 (1955).
21. Delahay P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, 254. Interscience Publishers, New York 1954.
22. Lingane J. J., *Electroanalytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., 280. Interscience Publishers, New York 1958.
23. Dušinský G., Gruntová Z., *Potenciometrické titrácie vo farmácii a príbuzných odboroch*. Vyd. Slov. akad. vied, Bratislava 1956.
24. Stock J. T., *Amperometric Titrations*. Interscience Publishers, New York 1965.
25. Mitchel J., Jr., Smith D. M., *Aquametry*, New York 1948.
26. Foulk C. W., Bawden A. T., *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2045 (1926).
27. Samson S., *Anal. Chim. Acta* **13**, 473 (1955).
28. Dubois J. E., Maroni P., Walisch W., *Ann. Univ. Saraviensis* **1**, 237, 319, 326 (1952).
29. Dubois J. E., Brit. pat. 824 266, date appl. 29. 12. 1955.
30. Dubois J. E., Walisch W., *Compt. rend.* **242**, 1289 (1956).
31. Kassner J. L., Hunze R. B., Chatfield J. N., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 278 (1932).
32. Hewson G. W., Rees R. L., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **54**, 254T (1935).
33. Sillars I. M., Silver R. S., *ibid.* **63**, 177 (1944).
34. Carson W. N., Jr., *Anal. Chem.* **25**, 1733 (1953).
35. Sully B. D., *Chem. & Ind. (London)* **1955**, 1146.
36. Janssen C., Smit G. B., *Anal. Chim. Acta* **16**, 276 (1957).
37. Potter E. C., White J. F., *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1214.
38. Item, *J. Appl. Chem. (London)* **7**, 309 (1957).
39. Item, *ibid.* **7**, 317 (1957).
40. Tertoolen J. F. W., *Chem. Weekbl.* **55**, 270 (1959).
41. Glastonbury H. A., *Analyst* **78**, 682 (1953).
42. Serfass E. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **12**, 536 (1940).
43. Kieselbach R., *ibid.* **18**, 276 (1946).

44. McCauley C. A., Gresham W. J., *Anal. Chem.* **27**, 1847 (1955).
45. Phillips J. P., *Chemist-Analyst* **44**, 80 (1955).
46. Oehme F., *Chem. Tech. (Berlin)* **9**, 340 (1957).
47. Stock J. T., *Analyst* **83**, 56 (1958).
48. Freedman R. W., *Anal. Chem.* **31**, 1287 (1959).
49. Kerényi J., *Magyar Kém. Lapja* **15**, 329 (1960).
50. Trebge E., Gerstenberger H., *Chem. Tech. (Berlin)* **11**, 158 (1959).
51. Nightingale E. R., *Disertace*, Minneapolis 1955.
52. Huth H., Johnson N. C., *Chemist-Analyst* **50**, 55 (1961).
53. Lingane J. J., *Anal. Chem.* **21**, 497 (1949).
54. Morpain R., Tranchant J., *Chimie et Industrie* **67**, 249 (1952).
55. Bett N., Noek W., Morris G., *Analyst* **79**, 607 (1954).
56. Richter H. L., Jr., *Anal. Chem.* **27**, 1526 (1955).
57. Crane F. E., Jr., *Anal. Chim. Acta* **16**, 370 (1957).
58. Walisch M., *Chim. Anal.* **39**, 63 (1957).
59. Shain I., Huber O. C., *Anal. Chem.* **30**, 1286 (1958).
60. Rusznak I., Lepenye Gy., *Magyar Kém. Lapja* **16**, 143 (1961).
61. Majer S. R., *Chimie (Buenos Aires)* **16**, 60 (1955).
62. Tarasov C., Babajeva C. T., Kokurina A. B., *Lakokrasochnyje materialy i ich primenenije* **1961**, No. 2, 72.
63. Guchman B. S., Petrov B. I., Jakovlev T. I., *Zav. lab.* **14**, 646 (1948).
64. Gurvič D. B., Balandina V. A., Briškin N. I., Noskova M. P., Malikov V. I., *Plastičeskiye massy* **1961**, No. 11, 39.
65. Žukoborskij S. L., Malkin L. Š., Kazinec V. I., *Zav. lab.* **32**, 25 (1966).
66. Kieselbach R., *Anal. Chem.* **21**, 1578 (1949).
67. Campbell D. E., *ibid.* **25**, 203 (1953).
68. Menville R. L., Henderson S. R., *ibid.* **25**, 840 (1953).
69. Praeger H., *Chem. Tech. (Berlin)* **7**, 480 (1955).
70. Vašta M., *Chem. listy* **52**, 763 (1958).
71. Waddington F. B., *Lab. Prac.* **8**, 275 (1959).
72. Brown J. F., Volume W. F., *Analyst* **81**, 308 (1956).
73. Kováč J., *Chem. zvesti* **11**, 432 (1957).
74. Unger E. H., Herzog A. G., *Anal. Chem.* **30**, 157 (1958).
75. Frediani H. A., *ibid.* **24**, 1126 (1952).
76. Item, U. S. pat. 2 740 694, Apr. 3, 1956.
77. Korol A. N., Znamenskaja N. B., Losev L. P., *Zav. lab.* **25**, 1305 (1959).
78. Pelt J. G. van, Keuker H., *Chem. Weekbl.* **51**, 97 (1955).
79. Nemitze G., *Chemiker Ztg. Chem. Apparatur (Karlsruhe)* **11**, 364 (1959).
80. Hawkins A. E., *Analyst* **89**, 432 (1964).
81. Bastin E. L., Siegel H., Bullock A. B., *Anal. Chem.* **31**, 467 (1959).
82. Bahari E. P., *Birmingham Univ. Chem. Engr.* **7**, 70 (1956).
83. Francis H. J., Jr., Sawyer P. O., *Microchem. J.* **8**, 139 (1964).
84. Barendrecht E., Doornekamp J. G. F., *Z. anal. Chem.* **186**, 176 (1962).
85. Franck U. F., *Z. Elektrochem.* **58**, 348 (1954).
86. Larson B. L., Gilles K. A., Jennes R., *Anal. Chem.* **25**, 802 (1953).
87. Holló J., László E., Szejtli J., Mándi A., *Staerke* **12**, 351 (1960).
88. Coton L., Lampitt L. H., Fuller C. H. F., *J. Sci. Food Agr.* **6**, 660 (1955).
89. Bapat M. G., Sharma B., *Z. anal. Chem.* **157**, 261 (1957).
90. Palej P. N., Udalcova N. I., *Ž. neorg. chim.* **5**, 2211 (1960).

91. Vydra F., Štulík K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 2518 (1966).
92. Farrington P. S., Meier D. J., Swift E. H., *Anal. Chem.* **25**, 591 (1953).
93. Lingane J. J., Anson F. C., *ibid.* **28**, 1871 (1956).
94. Kolthoff I. M., Nightingale E. R., Jr., *Anal. Chim. Acta* **17**, 329 (1957).
95. Matrká M., Vaníček V., *Sborník věd. prací VŠCHT, Pardubice* 1959, 299.
96. Juhász E., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **9**, 145 (1956).
97. Enoki T., Morisaka K., *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 121 (1957).
98. Item, *ibid.* **77**, 125 (1957).
99. Nernst W., Merriam E. S., *Z. physik. Chem.* **53**, 235 (1905).
100. Fresenius L. R., *Z. physik. Chem.* **80**, 481 (1912).
101. Dubois J. E., Walisch W., *Compt. rend.* **242**, 1161 (1956).
102. Short G. D., Bishop E., *Analyst* **87**, 724, 860 (1962).
103. Shain J., Svoboda G. R., *Anal. Chem.* **31**, 1857 (1959).
104. Philipp B., *Chem. Tech. (Berlin)* **9**, 581 (1957).
105. Badoz-Lambling J., Sato M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **21**, 191 (1962).
106. Mann G., *Magyar Kém. Folyóirat* **61**, 26 (1955).
107. Ruskul W., *Chem. Anal.* **8**, 789 (1963).
108. Item, *ibid.* **8**, 797 (1963).
109. Bishop E., Short G. D., *Analyst* **87**, 467 (1962).
110. Jovanović M. S., Babić R. V., *Bull. Soc. Chim. Beograd* **29**, 11 (1964).
111. Spangenberg G. C., *Ind. y Quím. (Buenos Aires)* **20**, 538 (1960); *Chem. Abstr.* **56**, 2881e (1962); *Anales Fac. quim. y Farm. Univ. Rept. Oriental Uruguay* **6**, 25 (1960); *Chem. Abstr.* **57**, 571b (1962).
112. Vajgand V., Pastor T., *Bull. Sci. (Jugoslavie)* **8**, 136 (1963).
113. Polles M. J., *Bull. Soc. Pharm. Marseilles* **10**, 179 (1961).
114. Tegze M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **3**, 391 (1953).
115. Morisaka K., Harada T., *J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 532, 537, 541 (1960).
116. Morisaka K., *ibid.* **81**, 928 (1961).
117. Morisaka K., Harada T., *ibid.* **81**, 751 (1961).
118. Knowles G., Lowden G. F., *Analyst* **78**, 159 (1953).
119. Mounier J., Blanquet P., Quere J., Croizet J., *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* **100**, 206 (1961).
120. Kiss S. A., *Z. anal. Chem.* **207**, 184 (1965).
121. Sully B. D., *Chem. & Ind. (London)* **1955**, 1146.
122. Evans D. P., *Analyst* **72**, 99 (1947).
123. Grasshoff I. K., *Kieler Meeresforsch.* **18**, 42, 48 (1962).
124. Needleman M., *J. Appl. Chem.* **12**, 294 (1962).
125. Ridley J. E., Elliot D. B. L., Oaten A. B., *Analyst* **85**, 508 (1960).
126. Smit G. B., Ehrenburg J. P., *Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer* **78**, 208 (1962).
127. U. K. A. E. A. Services, Tech. Dept. Windscale, Eng. U. K. A. E. A. Report PG 335 (W) (1962).
128. Evans D. P., Simmons N. T., *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 29 (1944).
129. Freier R., *Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer* **36**, 620 (1955).
130. Bargh J., *Chem. & Ind. (London)* **1959**, 1307.
131. Heissel J., Pire L., *Bull. Centre Belge Etude Doc. Eaux (Liege)* **1959**, No. 44, 76.
132. Knowles G., *Water Eng.* **62**, 30 (1958).
133. Massart M., Schutz M., Hissel J., *Bull. Centre Belge Etude Doc. Eaux (Liege)* **1959**, No. 44, 86.
134. Potter E. C., Everitt G. E., *J. Appl. Chem.* **9**, 642 (1959).



135. Ulmer R. C., Reynar J. M., Decker J. M., *Am. Soc. Testing. Mater. Proc.* **43**, 1258 (1943).
136. Yamagishi R., Konishi Y., *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **8**, 47 (1958).
137. Wadelin C. W., *Anal. Chem.* **29**, 441 (1957).
138. Gluckauf E., Heal H. G., Martin G. R., Paneth F. A., *J. Chem. Soc.* **1944**, 1.
139. Barkley R. A., Thompson T. G., *Anal. Chem.* **32**, 154 (1960).
140. Rowley K., Swift E. H., *ibid.* **26**, 373 (1954).
141. Ramsey W. J., Farrington P. S., Swift E. H., *ibid.* **22**, 332 (1950).
142. Lingane J. J., Bard A. J., *Anal. Chim. Acta* **16**, 271 (1957).
143. Singh D., Agarwala V. S., *Current Sci. (India)* **30**, 12 (1961).
144. Pring M. E., Spencer J. F., *Analyst* **55**, 375 (1930).
145. Singh D., Agarwala V. S., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **11**, 4 (1960–1961).
146. Kondrašina E. G., *Ogněpory* **26**, 381 (1961); *Chem. Abstr.* **55**, 25586h (1961).
147. Singh D., Varma A., *Z. anal. Chem.* **188**, 6 (1962).
148. Bhatnagar R., Bhatnagar M. L., Mathur N. K., *Talanta* **9**, 455 (1962).
149. Powers R. M., Day R. A., Jr., Underwood A. L., *Anal. Chem.* **30**, 254 (1958).
150. Zacharov V. A., Songina O. A., Dragavceva N. A., *Zav. lab.* **26**, 537 (1960).
151. Zacharov V. A., Vološnikova A. P., Songina O. A., *ibid.* **28**, 27 (1962).
152. Swinehart D. F., *Anal. Chem.* **23**, 380 (1951).
153. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **12**, 308 (1943).
154. Rowley K., Swift E. H., *Anal. Chem.* **27**, 818 (1955).
155. Press R. E., Murray K. A., *J. S. African Chem. Inst.* **5**, 45 (1952).
156. Balla B., Bene T., *Nehezegyűj. Kut. Int. Kozlemen* **1**, 199 (1959); *Anal. Abstr.* **7**, 1590 (1960).
157. Johanneson J. K., *Anal. Chem.* **30**, 1535 (1958).
158. Bell R. P., Yates K., *J. Chem. Soc.* **1962**, 2283.
159. Brun P., Gasquet C., De Stoutz S., Nicoli A., *Ann. Falsif.* **54**, 412 (1961).
160. Monand P., *Bull. Soc. chim. France* **20**, 1063 (1953).
161. Tanner H., Rentschler H., *Mitt. Lebensm. Hyg.* **42**, 514 (1951).
162. Bishop R. L., Wallace E. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 563 (1945).
163. Weiner R., Ney E., *Metalloberfläche* **11**, 377 (1957).
164. Pagel H. A., Miers J. C. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 334 (1938).
165. Braman R. S., Deford D. D., Johnston Z. N., Kuhns L. J., *Anal. Chem.* **32**, 1258 (1960).
166. Franck U. F., *Z. Elektrochem.* **62**, 245 (1958).
167. Fiorani M., Bombi G. C., Freddi R., *Ric. Sci.* **3**, 749 (1963).
168. Abresch K., Büchel E., *Arch. Eisenhüttenw.* **31**, 595, 606 (1960).
169. Sharma B., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 277 (1960).
170. Levin L., Swann W. B., *Talanta* **1**, 276 (1958).
171. Stone K. G., *Anal. Chem.* **26**, 396 (1954).
172. Holluta J., Meissner H., *Z. anal. Chem.* **152**, 112 (1956).
173. Barendrecht E., Martens W., *Anal. Chem.* **34**, 138 (1962).
174. Berraz G., Delgado O., *Rev. Fac. Ing. Quím. (Argentina)* **28**, 53 (1959).
175. Wooster W. S., Farrington P. S., Swift E. H., *Anal. Chem.* **21**, 1457 (1949).
176. Buck R. P., Farrington P. S., Swift E. H., *ibid.* **24**, 1195 (1952).
177. Myers R. J., Swift E. H., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1047 (1948).
178. Brown R. A., Swift E. H., *ibid.* **71**, 2717 (1949).
179. Patriarche G., *J. Pharm. Belg.* **13**, 243 (1958).
180. Takahashi T., Sakurai H., *Bunseki Kagaku* **9**, 1027 (1960).

181. Berraz G., *Rev. Fac. Ing. Quím.* **26**, 54 (1957); *Chem. Abstr.* **1958**, 19691.
182. Kostromin A. I., Achmedejev M. Ch., *Zav. lab.* **29**, 402 (1963).
183. Berraz G., Delgado O., *Rev. Fac. Ing. Quím. Univ. Nacl. Litoral. Santa Fé, Arg.* **28**, 39 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 9162g (1961).
184. Kies H. L., *Anal. Chim. Acta* **6**, 190 (1952).
185. Jovanović M. S., Dragojević M. M., *Glasnik Hem. Društva, Beograd* **27**, 95 (1962); *Chem. Abstr.* **59**, 3301b (1963).
186. Piccardi G., *Ann. Chim. (Rome)* **52**, 201 (1962).
187. Berraz G., Delgado O., *Rev. Fac. Ing. Quím. Univ. Nac. Litoral Santa Fé, Arg.* **29**, 87 (1960); *Chem. Abstr.* **56**, 5394e (1962).
188. Bradshaw G., *Analyst* **88**, 599 (1963).
189. Deshmukh G. S., Bapat M. G., *Anal. Chim. Acta* **14**, 225 (1956).
190. Kalvoda R., Zýka J., *Chem. listy* **45**, 461 (1951).
191. Berraz G., Cerana I., Delgado O., *Rev. Fac. Ing. Quím.* **27**, 51 (1958); *Chem. Abstr.* **54**, 10641 (1960).
192. Smith G. F., *J. Am. Ceram. Soc.* **29**, 143 (1946).
193. Jordan D. E., Callis C. F., *Anal. Chem.* **30**, 1991 (1958).
194. Farrington P. S., Swift E. H., *ibid.* **22**, 889 (1950).
195. Hibbs L. E., Wilkins D. H., *Anal. Chim. Acta* **20**, 344 (1959).
196. Enyedi B., Bencz G., Bagyinszki F., *Magyar Kém. Lapja* **16**, 131 (1961).
197. Sandi S., Flanquart G., *Chim. Anal.* **39**, 20 (1957).
198. Williams A. F., Brooks J., *Proc. Intern. Symposium Microchem.*, 430. Birmingham Univ. 1958 (publ. 1959).
199. Hinsvark O. N., Stone K. G., *Anal. Chem.* **27**, 371 (1955).
200. Lvova O. V., *Zav. lab.* **12**, 373 (1946).
201. Mahr C., Seeger B., *Z. anal. Chem.* **171**, 343 (1959).
202. Dean G., *Analyst* **87**, 754 (1962).
203. Singh D., Varma A., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **11**, 125 (1960).
204. Studenskaja L. S., Songina O. A., *Zav. lab.* **26**, 1102 (1960).
205. Filenko A. I., *Ukr. chim. ž.* **31**, 225 (1965).
206. Narayanan K. S., Gaur H. C., *J. Electroanal. Chem.* **2**, 16 (1961).
207. Filenko A. J., *Ž. anal. chim.* **19**, 709 (1964).
208. Florence T. M., *Anal. Chim. Acta* **23**, 282 (1960).
209. Florant-Daltroff L., *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 823.
210. Laitinen H. A., Bhatia B., *Anal. Chem.* **30**, 1995 (1958).
211. Slovák Z., Příbyl M., *Z. anal. Chem.* **211**, 247 (1965).
212. Slovák Z., *ibid.* **215**, 89 (1966).
213. Furman N. H., Fenton A. J., Jr., *Anal. Chem.* **32**, 745 (1960).
214. Diltz R. V., Furman N. H., *ibid.* **27**, 1275 (1955).
215. Nan Sun Young, Tsing Chuan Tien, Shean Shya Kao, *Acta Chimica Sinica* **25**, 106 (1959).
216. Florant-Daltroff L., *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 1039.
217. Adams R. N., *Anal. Chem.* **26**, 1933 (1954).
218. Piccardi G., Cellini P., *Ann. Chim. (Rome)* **52**, 208, (1962).
219. Singh D., Agarwala V. S., *J. Sci. Ind. Res., India* **B 21**, 212 (1962).
220. Singh D., Varma A., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 524 (1963).
221. Deshmukh G. S., Rao A. L. J., *Z. anal. Chem.* **194**, 101 (1963).
222. Item, *ibid.* **185**, 376 (1962).

223. Bapat M. G., Sharma B., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **7**, 267 (1956–57); *Chem. Abstr.* **1958**, 9868.
224. Lingane J. J., Langford C., Anson F., *Anal. Chim. Acta* **16**, 165 (1957).
225. Müller E., Kogert H., *Z. physik. Chem.* **136**, 437 (1928).
226. Brann B. F., Clapp M. H., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 39 (1929).
227. Lingane J. J., Karplus R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 191 (1946).
228. Huber C. O., Shain J., *Anal. Chem.* **29**, 1178 (1957).
229. Tertoolen J. F. W., Buijze C., Kolmeschate G. J. van, *Chim. Anal.* **42**, 9 (1960).
230. Moučka N., Kubínová A., *Hutnické listy* **16**, 894 (1961).
231. Smit W. M., *Chem. Weekbl.* **56**, 25 (1960).
232. Songina O. A., Savickaja I. S., *Zav. lab.* **29**, 401 (1963).
233. Rao M. G. B., *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **55**, 216 (1962).
234. Collier R. E., Fricker D. J., *Analyst* **78**, 440 (1953).
235. Dean G. A., *Can. J. Chem.* **40**, 545 (1962).
236. Varma A., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **12**, 275 (1961).
237. Pietri C. E., Baglio J. A., *Talanta* **6**, 159 (1960).
238. Dubois J. E., Ashworth M., Walisch W., *Compt. rend.* **242**, 1452 (1956).
239. Gale R. H., Mosher E., *Anal. Chem.* **22**, 942 (1950).
240. Williams R. B., Frye H., *ibid.* **36**, 945 (1964).
241. Solymosi F., *Acta phys. et chem., Szeged* **3**, 112 (1957).
242. Deshmukh G. S., Bapat M. G., *Z. anal. Chem.* **156**, 273 (1957).
243. Solymosi F., *Chemist-Analyst* **51**, 71 (1962).
244. Pinxteren J. A. C. van, Verloop E., *Pharm. Weekbl.* **93**, 984 (1958).
245. Kratochvil B., *Anal. Chem.* **35**, 1313 (1963).
246. Máthé I., Csathy A., Richter A., *Acad. rep. populare Romine, Filiala Cluj, Studii cercetări chim.* **11**, 83 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 9158 (1961).
247. Munemori M., *Bull. Univ. Osaka Prefect, Ser. A* **10**, 57 (1962); *Chem. Abstr.* **57**, 7907a (1962).
248. Deshmukh G. S., Bapat M. G., *Z. anal. Chem.* **156**, 105 (1957).
249. Solymosi F., Varga A., *Anal. Chim. Acta* **17**, 608 (1957).
250. Item, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **20**, 295 (1959).
251. Item, *Magyar Kém. Folyóirat* **64**, 245 (1958).
252. Bapat M. G., Sharma B., *Z. anal. Chem.* **157**, 258 (1957).
253. Csanyi L. J., Solymosi F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **17**, 69 (1958).
254. Solymosi F., *ibid.* **16**, 267 (1958).
255. Deshmukh G. S., Rao A. L. J., *Z. anal. Chem.* **194**, 110 (1963).
256. Arcand G. M., *Anal. Chim. Acta* **19**, 267 (1958).
257. Meier D. J., Myers R. J., Swift E. H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2340 (1949).
258. Keyworth D. A., Stone K. G., *Anal. Chem.* **27**, 833 (1955).
259. Lingane J. J., *Anal. Chim. Acta* **21**, 227 (1959).
260. Sadikitov I. O., Korobcova M. I., *Azerbajdz. chim. ž.* **1961** (3), 131; *Chem. Abstr.* **56**, 7575c (1962).
261. Sakurai H., *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 2121 (1961).
262. Takahashi T., Sakurai H., *Talanta* **9**, 74 (1962).
263. Suzuki S., *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 2112 (1961).
264. Bard A. J., Lingane J. J., *Anal. Chim. Acta* **20**, 581 (1959).
265. Erdey L., Bodor E., *Anal. Chem.* **24**, 418 (1952).
266. Erdey L., *Ž. anal. chim.* **8**, 356 (1953).
267. Singh D., Agarwala V. S., Varma A., *Z. anal. Chem.* **183**, 172 (1961).

268. Singh D., Varma A., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **11**, 202 (1960–1961).
269. Item, *ibid.* **12**, 326 (1961–1962).
270. Singh V. B., Prasad B. N., *ibid.* **12**, 116 (1961).
271. Singh D., Prasad B. N., Varma A., *ibid.* **12**, 267 (1961–1962).
272. Varma A., *ibid.* **12**, 31 (1961).
273. Barbi G. B., *Comit. Nazl. Energia Nucleare*, CN I-88 (1961).
274. Edwards K. W., Kern D. M., *Anal. Chem.* **28**, 1876 (1956).
275. Phillips S. L., Kern D. M., *Anal. Chim. Acta* **20**, 295 (1959).
276. Davis D. G., Lingane J. J., *ibid.* **18**, 245 (1958).
277. Meier D. J., Swift E. H., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5331 (1950).
278. Davis D. G., *Anal. Chem.* **31**, 1460 (1959).
279. Gallai Z. A., Kalenčuk G. E., *Ž. anal. chim.* **16**, 63 (1961).
280. Fritzsche H., *Brennstoffchemie* **35**, 49 (1954).
281. Lingane J. J., Kennedy J. H., *Anal. Chim. Acta* **15**, 465 (1956).
282. Item, *ibid.* **18**, 240 (1958).
283. Varma A., *J. Sci. Ind. Res., India* **B 21**, 142 (1962).
284. Kiss A. S., *Chem. Anal.* **8**, 529 (1963).
285. Piccardi G., Cellini P., *Anal. Chim. Acta* **29**, 107 (1963).
286. Nan Shen Yang, Ching Chüan Tien, Hsiao Hsia Kao, *Hua Hsüeh Hsüeh Pao* **25**, 106 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 6387a (1960).
287. Piccardi G., Cellini P., *Anal. Chim. Acta* **29**, 107 (1963).
288. Zýka J., Vulterin J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **20**, 804 (1955).
289. Panwar K. S., Mathur N. K., Rao S. P., *Anal. Chim. Acta* **24**, 541 (1961).
290. Řezáč Z., Figarová M., *Z. anal. Chem.* **176**, 115 (1960).
291. Kleinová J., Kadič K., Řezáč Z., *ibid.* **199**, 1, 35 (1963).
292. Arcand G. M., Swift, E. H., *Anal. Chem.* **28**, 440 (1956).
293. Udalcova N. I., *Ž. anal. chim.* **17**, 476 (1962).
294. Macharovskaja G. S., *Nauč. žurn. Dnepropetrovsk. univ.* **77**, 180 (1962).
295. Buck R. P., *Anal. Chem.* **35**, 692 (1963).
296. Guzmán J., *Anales soc. españ. fis. quim.* **32**, 590 (1934).
297. Morisaka K., *J. Pharm. Soc. Japan* **81**, 897 (1961).
298. Salomon E., *Z. physik. Chem.* **24**, 55 (1897).
299. Item, *ibid.* **25**, 366 (1898).
300. Item, *Z. Elektrochem.* **4**, 71 (1897).
301. Samson S., *Anal. Chim. Acta* **13**, 473 (1955).
302. Item, *Nature* **172**, 1042 (1953).
303. Bishop E., Dhaneshwar R. G., *Analyst* **87**, 207, 845 (1962).
304. Freedman R. W., *Anal. Chem.* **31**, 214 (1959).
305. Kowalkowsky R. L., Kennedy J. H., Farrington P. S., *Anal. Chem.* **26**, 626 (1954).
306. Marinenko G., Taylor J. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **67**, 31 (1963).
307. Masten M. L., Stone K. G., *Anal. Chem.* **26**, 1076 (1954).
308. Enoki T., Morisaka K., *Yakugaku Zasshi* **77**, 841 (1957).
309. Walisch W., Ashworth M. R. F., *Anal. Chim. Acta* **18**, 632 (1958).
310. Price D., Coe F. R., *Analyst* **84**, 55, 62 (1959).
311. Cotlove E., *Anal. Chem.* **35**, 101 (1963).
312. Deschamps P., *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 126.
313. Laitinen H. A., Hall L. C., *Anal. Chem.* **29**, 1390 (1957).
314. Schmidt H. J., *Z. anal. Chem.* **196**, 95 (1963).
315. Enoki T., Morisaka K., *Yakugaku Zasshi* **77**, 1240 (1957).

316. Kies H. L., *Anal. Chim. Acta* **11**, 382 (1954).
317. Item, *ibid.* **12**, 280 (1955).
318. Kiss S. A., *Z. anal. Chem.* **188**, 341 (1962).
319. Leisey F. A., *Anal. Chem.* **26**, 1607 (1954).
320. Čaderský I., Příbyl M., *Z. anal. Chem.* **217**, 252, 259 (1966).
321. Paunovič M. M., *Bull. Sci. Conseil Acad. RPF Yougoslavia* **5**, 98 (1960).
322. Philibert H., *Medicine Tropicale* **15**, 356 (1955).
323. Dobrowolski J., *Łódz. Towarz. Nauk, Wydział III*, No. 21 (1952).
324. Kiss S. A., *Z. anal. Chem.* **194**, 104 (1963).
325. Lambert R. H., Walker R. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13**, 846 (1941).
326. Songina O. A., *Trudy kom. anal. chim. Akad. nauk. SSSR, otd. chim. nauk* **4**, 116 (1952).
327. Walter I. L., Frieser H., *Anal. Chem.* **25**, 127 (1953).
328. Hanselman R. B., Schade G. H., Jr., Rogers L. B., *Anal. Chem.* **32**, 761 (1960).
329. Kiss S. A., *Z. anal. Chem.* **195**, 249 (1963).
330. Parks T. D., Lykken L., *Anal. Chem.* **22**, 1505 (1950).
331. Laitinen H. A., Jennings W. P., Parks T. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 355, 358 (1946).
332. Singh D., Varma A., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **12**, 254 (1961–1962).
333. Varma A., *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1444 (1962).
334. Kiss S. A., *Magyar Kém. Lapja* **18**, 145 (1963).
335. Item, *Z. anal. Chem.* **182**, 251 (1961).
336. Songina O. A., Kotljarskaja V. Z., Vološnikova A. P., *Izv. Akad. nauk Kaz. SSR, ser. chim.* **8**, 77 (1955).
337. Davis D. G., McLendon H. T., *Talanta* **1**, 124 (1958).
338. Duyckaerts G., Pitance T., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, 51 (1951).
339. Kies H. L., Hien T. S., *Z. anal. Chem.* **148**, 91 (1955).
340. Ishihara I., Koga M., Hirasawa T., *Japan Analyst* **9**, 891 (1960).
341. Mayer A., Bradshaw G., Deutschmann D., *Analyst* **78**, 367 (1953).
342. Songina O. A., Savickaja I. S., *Zav. lab.* **31**, 259 (1965).
343. LePolles J., Chabre J. L., *Bull. Soc. Pharm. Marseilles* **10**, 341, 349 (1961).
344. Shean Shya Kao, Wen Teh Chuang, *Acta Chim. Sinica* **24**, 25 (1958).
345. Fetter N. R., Swinehart D. F., *Anal. Chem.* **28**, 122 (1956).
346. Martens L. S., Frye H., *ibid.* **35**, 969 (1963).
347. Michalski E., Galus Z., *Chem. Anal. (Wars.)* **3**, 431 (1958).
348. Ozaki T., *Bunseki Kagaku* **11**, 241 (1962).
349. Enoki T., Morisaka K., Harada T., Kakutani N., *Yakugaku Zasshi* **79**, 679 (1959).
350. Kamecki J., Suski L., *Roczniki chem.* **29**, 115 (1955).
351. Varma A., *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **12**, 36 (1961).
352. Kiss S. A., *Talanta* **8**, 726 (1961).
353. Vasilenko V. D., *Ukr. chim. ž.* **26**, 767 (1960).
354. Schmidt H. J., *Z. anal. Chem.* **157**, 321 (1957).
355. Čirkov S. K., Studenskaja L. S., *Zav. lab.* **25**, 1034 (1959).
356. Vjachirev D. A., *Zav. lab.* **13**, 1167 (1947).
357. Martin A. E., Reilley C. N., *Anal. Chem.* **31**, 992 (1959).
358. Nightingale E. R., *Anal. Chim. Acta* **19**, 587 (1958).
359. Knight W. S., Osteryoung R. A., *ibid.* **20**, 481 (1959).
360. Guérin G., Desbarres J., Trémillon B., *J. Electroanal. Chem.* **1**, 226 (1960).
361. Monk R. G., Steed K. C., *Anal. Chim. Acta* **26**, 305 (1962).

362. Kitagawa T., *Bull. Fac. Educ. Kobe Univ.* **21**, 39 (1959).
363. Palej P. N., Udalcova N. I., *Trudy komis. anal. chim., Akad. nauk SSSR* **11**, 299 (1960).
364. Cerkovnickaja I. A., Zhu Tsyu E., *Vestn. Leningr. univ., ser. fiz. chim.* **18**, 168 (1963).
365. Agasjan P. K., Nikolajeva E. P., Demina L. A., *Zav. lab.* **30**, 1434 (1964).
366. Kies H. L., *J. Electroanal. Chem.* **8**, 325 (1964).
367. Vydra F., Vorlíček J., *Talanta* **11**, 665 (1964).
368. Item, *Chemist-Analyst* **53**, 103 (1964).
369. Item, *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 4272 (1965).
370. Item, *Talanta* **12**, 377 (1965).
371. Item, *Microchem. J.* **9**, 1 (1965).
372. Item, *Talanta* **12**, 139 (1965).
373. Item, *ibid.* **12**, 671 (1965).
374. Item, *Microchem. J.* **9**, 152 (1965).
375. Item, *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 51 (1966).
376. Item, *Talanta* **13**, 439 (1966).
377. Item, *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 2510 (1966).
378. Item, *Talanta* **13**, 603 (1966).
379. Item, *Proceedings of the Analytical Chemical Conference IUPAC*, Budapest 1966, 223.
380. Dickens P., König P., *Arch. Eisenhüttenw.* **31**, 603 (1960).
381. Hall L. C., Flanigan D. A., *Anal. Chem.* **33**, 1495 (1961).
382. Kitagawa T., *Bull. Soc. Chem. Japan* **33**, 1124 (1960).
383. Miller B., Hume D. N., *Anal. Chem.* **32**, 524 (1960).
384. Johnson N. C., *Clin. Chem.* **8**, 497 (1962).
385. Fischer K., *Angew. Chem.* **48**, 394 (1935).
386. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 272 (1943).
387. Nikolajev N. S., Alenčikova I. F., *Zav. lab.* **24**, 418 (1958).
388. Gallus J., *Chem. Anal. (Wars.)* **3**, 13 (1958).
389. Muracami D., Tokura N., *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 431 (1958).
390. Schirmeister K., *Z. anal. Chem.* **196**, 328 (1963).
391. Burns E. A., Muraca R. F., *Anal. Chem.* **35**, 1967 (1963).
392. Moberg M. L., Knight W. P., Kindsvater H. M., *ibid.* **28**, 412 (1956).
393. Dalbert R., Franchant T., *Mém. Artillerie Franc.* **27**, 612 (1953).
394. Engelbrecht R. M., Drexler S., Mc Coy F. A., *Agr. Food Chem.* **4**, 786 (1956).
395. Burns E. A., Muraca R. F., *Anal. Chem.* **34**, 848 (1962).
396. Gard L. N., Butler R. C., *ibid.* **26**, 1367 (1954).
397. Roman W., Hirst A., *Analyst* **76**, 10 (1951).
398. Hibbits J. O., Zucker D., *Anal. Chem.* **26**, 1093 (1954).
399. Giuffrè L., *Chem. Ind. (Milano)* **46**, 51 (1964).
400. Lvov A. M., Klimova V. A., Palej A. I., *Ž. anal. chim.* **19**, 1366 (1964).
401. Kelley M. T., Stelzner R. W., Laing W. R., Fischer D. J., *Anal. Chem.* **31**, 220 (1959).
402. Barbi G. B., Pizzini S., *ibid.* **35**, 409 (1963).
403. Fischer W., Bastins H., Mehlhorn R., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 167 (1962).
404. Eberle A. R., Lerner M. W., Petretic G. J., *Anal. Chem.* **27**, 1431 (1955).
405. Wise W. M., *ibid.* **31**, 1001 (1959).
406. Laurene A. H., *ibid.* **24**, 1496 (1952).
407. Gere D. R., Meloan C. E., *ibid.* **35**, 597 (1963).

408. Whalley C., *J. Oil and Colour Chemists' Assoc.* **36**, 20 (1953).
409. Lada Z., *Rev. Chim. (Bucharest)* **10**, 348 (1959).
410. Swensen R. F., Keyworth D. A., *Anal. Chem.* **35**, 863 (1963).
411. Loveland I. W., Webster T. B., Hablitzel C. P., Reed G. W., *ibid.* **30**, 1316 (1958).
412. Bernes L., Pawlak M. S., *ibid.* **31**, 1875 (1959).
413. Meyer A. S., Boyd C. M., *ibid.* **31**, 215 (1959).
414. Archer E. E., Jeater H. W., *Analyst* **90**, 351 (1965).
415. Hulme N. A., Osol A., *J. Am. Pharm. Soc.* **39**, 471 (1950).
416. Jensen V. G., *Dansk. Tidsskr. Farm.* **25**, 225 (1955).
417. Brochmann-Hanssen E., Pong P., *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.* **41**, 177 (1952).
418. Kawinski H., *Erdöl. Köhle* **14**, 271 (1961).
419. Mosle H. G., Wolf W., *Kältetechnik* **13**, 304 (1961).
420. Roberts F. M., Levin H., *Anal. Chem.* **21**, 1553 (1949).
421. Prince R. H., *Analyst* **78**, 607 (1953).
422. Reed F. T., *Refriger. Eng.* **62**, 65, 87 (1954).
423. Haslam J., Clasper M., *Analyst* **77**, 413 (1952).
424. Glöckner G., Meyer W., *Faserforsch. u. Textiltech.* **10**, 83 (1959).
425. Damm K., Noll W., *Kolloid-Z.* **158**, 97 (1958).
426. Muroi K., Ogawa K., *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 915 (1963).
427. Reid V. W., Turner L., *Analyst* **86**, 36 (1961).
428. Frediani H. A., Owen J. T., Baird J. H., *Trans. Am. Assoc. Cereal. Chem.* **10**, 176 (1952).
429. Pelshenke P. F., Seibel W., Bolling H., *Deut. Lebensmitt.-Rdsch.* **58**, 293 (1960).
430. Seibel W., Bolling H., *Getreide Mehl* **8**, 73 (1958).
431. Sandell D., *J. Sci. Food. Agr.* **11**, 671 (1960).
432. Schroeder C. W., Nair J. H., *Anal. Chem.* **20**, 452 (1948).
433. McComb E., *ibid.* **20**, 1219 (1948).
434. Hart J. R., Neustadt M. N., *Cereal. Chem.* **34**, 26 (1957).
435. Sietz F. G., *Seifen, Öle, Fette, Wachse* **90**, 586 (1964); *Z. anal. Chem.* **217**, 125 (1966).
436. Bryson A., Pickering W. F., *J. Inst. Fuel* **25**, 28 (1951).
437. Matsuyama G., *Anal. Chem.* **29**, 196 (1957).
438. Fischer F., Schiene R., *Z. Chem.* **1964**, 69; *Anal. Abstr.* **12**, 2838 (1965).
439. Muroi K., Ogawa K., Ishii Y., *Bunseki Kagaku* **14**, 649 (1965).
440. *Petroleum Gases Panel, Institute of Petroleum, J. Inst. Petrol.* **46**, 294 (1960).
441. Pyrah A. F., Robertson R. S., *J. Inst. Petrol.* **45**, 316 (1959).
442. Dirscherl A., Erne F., *Mikrochim. Acta* **5**, 794 (1962).
443. Gilman H., Miller L. S., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2367 (1951).
444. Grubb W. T., *ibid.* **76**, 3408 (1954).
445. Smith R. C., Kellum G. E., *Anal. Chem.* **38**, 67 (1966).
446. Barnes L., Pawlak M. S., *ibid.* **31**, 1875 (1959).
447. Frehden O., Petroianu S., *Rev. Chim. (Bucharest)* **16**, 223 (1965).
448. Freedman R. W., *Anal. Chem.* **28**, 247 (1956).
449. Sneed R. W., Altman R. W., Mosteller J. C., *Anal. Chem.* **26**, 1018 (1954).
450. Bonauguri E., Seniga G., *Ann. Chim. (Roma)* **45**, 805 (1955).
451. Peters E. D., Jungnickel J. L., *Anal. Chem.* **27**, 450 (1955).
452. Nebe E., *Chemiker-Zig., Chem. Apparatur* **5**, 156 (1959).
453. Oehme F., Germ. pat. 1 086 918; Aug. 11 (1960). Do redakcie došlo 18. 7. 1966

*Adresa autorů:*

*Ing. Karel Štulík, Ing. František Vydra, Polarografický ústav J. Heyrovského  
ČSAV, analytická laboratoř, Praha 1, Jilská 16.*