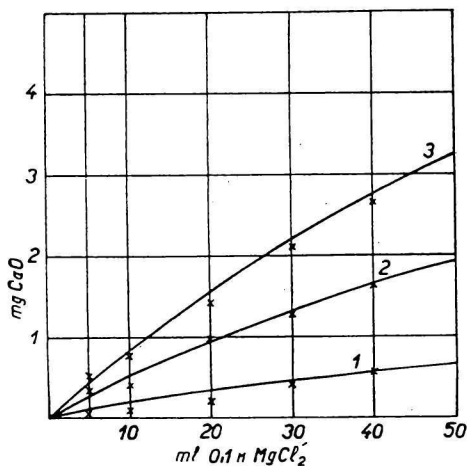


KOMPLEXONOMETRICKÉ STANOVENIE VÁPNIKA A HORČÍKA PRI VYŠŠOM OBSAHU HORČÍKA

KRISTÍNA IZÁKOVÁ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Komplexonometrické stanovenie vápnika na murexid v roztokoch s vyšším obsahom horčíka ruší prítomnosť $Mg(OH)_2$, ktorý sa vylučuje pri pH 10,5—11 a pre svoje adsorpčné vlastnosti spôsobuje straty na vápniku. Tieto straty závisia od množstva prítomného horčíka a od množstva pridávaného hydroxydu sodného. Pokusy ukázali, že pri presnom prídavku hydroxydu sodného do pH 12 sú straty na vápniku minimálne a ešte pri pomere $CaO : MgO = 3 : 2$ možno stanoviť CaO normálnym titračným postupom. Na grafe 1 sme vyznačili závislosť úbytku CaO od množstva pridaného horčíka za rôzneho prídavku hydroxydu sodného a na grafe 2 závislosť úbytku CaO od množstva pridaného vápnika za rôzneho prídavku hydroxydu sodného. Pri určitom pomere $CaO : MgO$ rastú straty na vápniku vplyvom adsorpcie hydroxydom horečnatým so stúpajúcim prídavkom hydroxydu sodného.

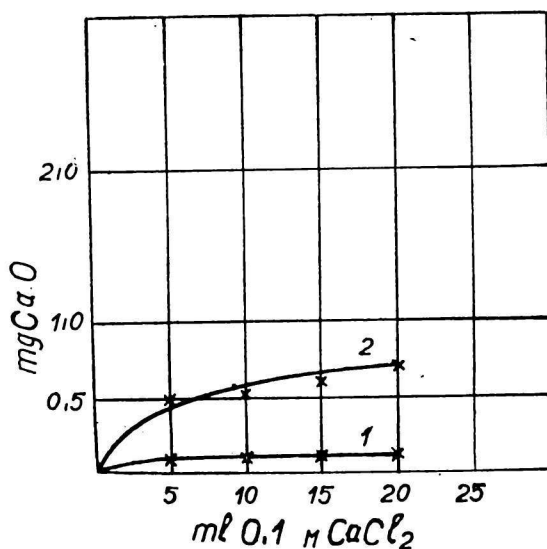


Graf 1. Závislosť úbytku CaO od množstva pridávaného 0,1 M roztoku $MgCl_2$ pri konštantnom množstve vápnika 10 ml 0,1 M roztoku $CaCl_2$.

Krivky: (1) prídavok 20 % NaOH do pH asi 12; (2) zvýšený prídavok 2 ml 20 % NaOH; (3) zvýšený prídavok 4 ml 20 % NaOH.

Vápnik tvorí s komplexonom pevnejší komplex než horčík. Toto sme využili takým spôsobom, že do roztoku obsahujúceho vápnik i horčík sme vopred pridávali to množstvo komplexonu, ktoré sme spotrebovali pri pred-

bežnej titrácii na murexid, a nasledujúcim prídavkom hydroxydu sodného sme väčšinu vápnika previedli na komplexonát. Tým sa z najväčšej časti zabránilo strhovaniu vápnika hydroxydom horečnatým a súčasne i prípadnej tvorbe uhličitanu vápenatého. V roztoku ostala len tá časť vápnika neviazaná na komplexon, ktorá bola pri predbežnej titrácii adsorbovaná hydroxydom horečnatým. Pri prídavku hydroxydu sodného, postačujúcom na dosiahnutie pH 12,0—12,5, je strata prakticky nulová; pri vyššom prídavku (približne o 2 ml 20 % NaOH) je rozdiel asi stotiny percenta a je v medziach bežných analytických chýb.



Graf 2. Závislosť úbytku CaO od množstva pridávaného 0,1 M roztoku CaCl₂ pri konštantnom množstve horčička 10 ml 0,1 M roztoku MgCl₂.

Krivky: (1) prídavok 20 % NaOH do pH asi 12; (2) zvýšený prídavok 2 ml 20 % NaOH.

Straty na vápniku v dôsledku adsorpcie hydroxydom horečnatým možno eliminovať aj tak, že malým nadbytkom komplexonu sa všetok vápnik prevedie na komplexonát. Tým sa zamedzí strhovaniu vápnika hydroxydom horečnatým, prípadne tvorbe uhličitanu vápenatého. Retitráciou chloridom vápenatým sa zistí nadbytok komplexonu. Stanovenie vápnika týmto nepriamym spôsobom zaviedol Brunisholz a spolupracovníci [1]. Flaschka a Jakoblievich [2] postupovali obdobne pri stanovení vápnika v magnezitoch. Tento pracovný postup sme upravili.

Experimentálna časť

Chemikálie

1. Odmerný 0,05 M roztok komplexonu, pripravený rozpustením 18,605 g dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej v 1000 ml vody. Hodnota roztoku sa kontrolovala na MgO (Merck p. a.), vyžihávaný do konštantnej váhy.

2. Odmerný 0,05 M roztok chloridu vápenatého.

3. Tlmivý roztok: 54 g chloridu amónneho a 350 ml 25 % amoniaku sa po rozpustení doplní destilovanou vodou na 1000 ml.

4. Indikátory murexid a eriochrómčern T sa používajú v tuhej zmesi s chloridom sodným 1 : 100.

5. 20 % a 5 % roztok hydroxydu sodného.

6. Amoniak.

7. Kyselina chlorovodíková.

Na prípravu roztokov sa použili chemikálie p. a. a prevarená destilovaná voda.

Pracovný postup

Stanovenie vápnika

a) Priamou titráciou

Na predbežnú titráciu použijeme 50 ml roztoku, ktorý má obsahovať maximálne 35 mg CaO, a po pridaní hydroxydu sodného do pH najmenej 12 titrujeme na murexid 0,05 M roztokom komplexonu. Do ďalších 50 ml roztoku vopred pridáme množstvo 0,05 M roztoku komplexonu spotrebované pri predbežnej titrácii a dobre premiešame. Nato za miešania pridáme naraz dielkovanou pipetou oniečo menej 20 % NaOH, ako sme spotre-

Tabuľka 1

Stanovenie vápnika priamou titráciou

Pridané		Zistené	Rozdiel	Zistené	Rozdiel
mg CaO	mg MgO	mg CaO	mg CaO	mg MgO	mg MgO
28,82	20,42	28,79	-0,03	20,54	+0,12
		28,76	-0,06	20,47	+0,05
		28,82	0,00	20,35	-0,07
		28,88	+0,06	20,42	0,00
4,84	40,0	4,81	-0,03	39,95	-0,05
		4,90	+0,06	39,89	-0,11
		4,87	+0,03	40,12	+0,12
		4,81	-0,03	40,03	+0,03
	80,0	4,87	+0,03	80,10	+0,10
		4,84	0,00	79,86	-0,14
		4,81	-0,03	80,05	+0,05
		4,78	-0,06	79,91	-0,09

bovali pri predbežnej titrácii, potom pozvoľna ďalší NaOH, až sa dosiahne pH 12,0—12,5 (indikátorový papierik). Napokon pridáme murexid do zreteľne červeného sfarbenia a dotitrujeme do modrofialovej farby, až sa táto viac nemení. Porovnávať možno s predbežne stitrovaným roztokom, do ktorého sme pridali malý nadbytok komplexonu. Výsledky titrácií sú uvedené v tab. 1.

b) Retitráciou chloridom vápenatým (upravený spôsob H. Flaschku a H. Jakoblievicha)

Predbežnou titráciou 50 ml roztoku obsahujúceho maximálne asi 35 mg CaO zistí sa množstvo 0,05 M komplexonu potrebné na titráciu vápnika na murexid. Ďalších 100 ml roztoku sa odpipetuje do odmernej banky o obsahu 250 ml a pridáva sa 5 % NaOH, až sa utvorí slabý trvalý zákal, ktorý sa rozpustí niekoľkými kvapkami zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (1 : 1). Potom sa pridá množstvo komplexonu, vypočítané podľa výsledkov predbežnej titrácie, a 2—3 ml 0,05 M komplexonu ako nadbytok; roztok sa premieša. Nato sa prevarenou destilovanou vodou zriedi približne na 200 ml, pridá sa doň 20 %-ný NaOH do pH najmenej 12, doplní prevarenou vodou po značku a dobre premieša. Asi o 30—40 minút sa filtruje cez dvojitý suchý filter (biela páska) do suchej kadičky. Prvý podiel sa vyleje a z ďalšieho číreho filtrátu sa odpipetuje 50 ml, pridá sa murexid do zreteľne modrofialového sfarbenia a titruje sa späť 0,05 M roztokom chloridu vápenatého do červenofialového sfarbenia. Výsledky uvádza tab. 2.

Tabuľka 2

Stanovenie vápnika retitráciou chloridom vápenatým

Pridané		Zistené	Rozdiel
mg CaO	mg MgO	mg CaO	mg CaO
4,84	40,00	4,87	+0,03
		4,87	+0,03
		4,82	—0,02
		4,90	+0,06
29,05	40,84	29,11	+0,06
		29,08	+0,03
		29,05	0,00
		29,08	+0,03

Stanovenie horčíka

Roztok zriedime na objem 100—150 ml (100 ml má obsahovať maximálne 40—48 mg MgO) a približne zneutralizujeme. Pri silne kyslých roztokoch najprv nadbytok kyseliny odparíme a po zriedení približne zneutralizujeme hydroxydom sodným. Nato pridáme 10—15 ml tlmivého roztoku do pH asi 10, naraz množstvo komplexonu spotrebované pri titrácii rovnakého objemu na murexid, potom eriochrómčernú do zreteľne vínového sfarbenia a titrujeme do modrého sfarbenia bez fialového odtienka.

Tieto pracovné postupy sme použili pri stanovení vápnika a horčíka v dolomitoch a magnezitoch:

Na rozbor sa odváži 1 g vzorky. Kyselina kremičitá + nerozložiteľný podiel sa vylúčia obvyklým spôsobom. Pri zrážaní seskvioxydov amoniakom sa použije čo najmenšie množstvo metylčervene ako indikátora a zrazenina sa premýva 1 % roztokom NH_4NO_3 v prevarenej destilovanej vode. Filtrát po seskvioxydoch sa prevarenou destilovanou vodou doplní na 500 ml a v alikvotných podieloch sa určí CaO a suma CaO + MgO.

Stanovenie vápnika

2a) Priamou titráciou

Predbežnou titráciou 50 ml filtrátu na murexid zistíme potrebné množstvo 0,05 M roztoku komplexonu. Do ďalších 50 ml filtrátu pridáme za miešania 20 %-ný NaOH, kým sa neutvorí trvalý zákal, prípadne utvorený slabý trvalý zákal rozpustíme niekoľkými kvapkami zriedenej kyseliny chlorovodíkovej. Potom pridáme množstvo 0,05 M roztoku komplexonu, ktoré sme spotrebovali pri predbežnej titrácii, a po premiešaní pridáme dielkovanou pipetou ďalší podiel hydroxydu sodného až do pH 12,0—12,5. Po pridaní murexidu dotitrujeme do modrofialového sfarbenia, kým sa toto viacej nemení. Výsledky priamych titračných stanovení vápnika v dolomitoch a magnezitoch zachycuje tab. 3.

Tabuľka 3

Označenie vzorky	CaO v %		Rozdiel v %	MgO v %		Rozdiel v %
	gravimetricky	komplexonometricky		gravimetricky	komplexonometricky	
D ₁	31,19	31,14	—0,05	21,04	21,09	+0,05
D ₂	31,09	30,97	—0,12	21,37	21,27	—0,10
D ₃	30,34	30,29	—0,05	20,81	21,00	+0,19
D ₄	31,05	30,86	—0,19	21,63	21,70	+0,07
D ₅	31,17	31,01	—0,16	21,26	21,22	—0,04
D ₆	35,51	35,30	—0,21	17,21	17,27	+0,06
D ₇	31,03	31,07	+0,04	21,63	21,75	+0,12
D ₈	31,35	31,20	—0,15	21,25	21,18	—0,07
M ₁	1,22	1,25	+0,03	46,58	46,50	—0,08
M ₂	4,90	4,87	—0,03	40,97	41,04	+0,07
M ₃	1,77	1,82	+0,05	44,53	44,42	—0,11
M ₄	5,04	5,12	+0,08	41,07	41,22	+0,15
M ₅	3,52	3,57	+0,05	43,79	43,87	+0,08
M ₆	5,10	5,04	—0,06	41,15	41,09	—0,06
M ₇	4,65	4,69	+0,04	40,83	40,95	+0,12

2b) Retitráciou chloridom vápenatým

Z 500 ml filtrátu po seskvioxydoch použije sa na predbežnú titráciu 50 ml. Ďalších 100 ml filtrátu sa odpipetuje do odmernej banky o obsahu 250 ml a pridáva sa 5 %-ný

NaOH, kým sa utvorí slabý trvalý zákal, ktorý sa rozpustí niekoľkými kvapkami zriedenej kyseliny chlorovodíkovej. Potom sa pokračuje podľa pracovného postupu b. Výsledky retitračného stanovenia vápnika v dolomitoch uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4

Označenie vzorky	CaO v %		Rozdiel v %	MgO v %		Rozdiel v %
	gravimetricky	komplexonometricky		gravimetricky	komplexonometricky	
1	31,14	30,97	-0,17	21,68	21,59	-0,09
2	31,03	30,94	-0,09	21,29	21,34	+0,05
3	30,84	30,79	-0,05	21,24	21,31	+0,07
4	30,69	30,58	-0,11	21,35	21,24	-0,11
5	35,57	35,43	-0,14	17,19	17,19	±0,00
6	30,94	30,74	-0,20	20,96	20,99	+0,03
7	27,00	26,95	-0,05	17,81	17,92	+0,11
8	30,96	30,84	-0,12	21,51	21,48	-0,03
9	31,01	30,81	-0,20	21,54	21,65	+0,11
10	31,21	31,05	-0,16	21,16	21,21	+0,05
11	30,80	30,76	-0,04	21,29	21,38	+0,09
12	21,77	21,61	-0,16	14,53	14,65	+0,12

Stanovenie horčíka

50 ml filtrátu po seskvioxydoch zriedime na objem 150 ml, pridáme 15 ml tlmivého roztoku a množstvo 0,05 M roztoku komplexonu spotrebované pri titrácii na murexid. Po pridani eriochrómčerne titrujeme ďalej do modrého sfarbenia bez fialového odtienka.

Ak je prítomný mangán, treba ho pred komplexonometrickým stanovením vápnika odstrániť vyzrážaním (napr. amoniakom za použitia brómu alebo peroxydu vodíka ako oxydačného činidla), prípadne ho maskovať trietanolamínom [3]. Veľmi malé množstvá mangánu nerušia však farebný prechod murexid. Tak isto vplyv adsorpcie je celkom zanedbateľný.

Ak mangán nebol odstránený, pri titrácii na eriochrómčern T stanoví sa prítomný mangán spolu s vápnikom a horčíkom za pridania hydroxylamínu [4]. Potom sa mangán stanoví osobitne, napr. kolorimetricky.

Priame komplexonometrické stanovenie vápnika v porovnaní so stanovením vápnika retitraciou je rýchlejšie.

Uvedené pracovné postupy možno použiť i pri rozboroch látok nerozložiteľných v kyselinách po ich predchádzajúcom rozložení tavením.

Súhrn

Vypracovalo sa komplexonometrické stanovenie vápnika a horčíka pri vyššom obsahu horčíka. Priame komplexonometrické stanovenie vápnika sa zakladá na tom, že prevažná väčšina vápnika sa vopred prevedie na komplexonát.

Upravila sa metóda komplexometrického stanovenia vápnika pri vyššom obsahu horčíka retitraciou chloridom vápenatým.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПРИ ВЫСШЕМ СОДЕРЖАНИИ МАГНИЯ

КРИСТИНА ИСАКОВА

Стелсние неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Был проработан метод комплексометрического определения кальция и магния при высшем содержании магния. Прямое комплексометрическое определение кальция основано на том, что преимущественно большая часть кальция сначала переводится в комплексонат. Метод комплексометрического определения кальция при высшем содержании магния был приспособлен для титрации хлористым кальцием.

Описанные методы работы были применены для быстрых анализов доломитов и магнезитов.

Поступило в редакцию 29. 8. 1956 г.

KOMPLEXOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KALZIUM UND MAGNESIUM BEI EINEM HÖHEREN MAGNESIUMGEHALT

KRISTÍNA IZÁKOVÁ

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine komplexometrische Bestimmung von Kalzium und Magnesium bei einem höheren Magnesiumgehalt ausgearbeitet. Die direkte komplexometrische Bestimmung des Kalzioms ist darauf gegründet, dass die überwiegende Menge des Kalzioms vorher in ein Komplexonat übergeführt wird.

Die Methode der komplexometrischen Bestimmung des Kalzioms bei höherem Magnesiumgehalt durch die Retitration mit Kalziumchlorid wurde modifiziert.

In die Redaktion eingelangt den 29. 8. 1956

LITERATÚRA

1. Brunisholz G., Genton M., Platner E., *Helv. chim. Acta* 36, 782 (1953). —
2. Flaschka H., Jakoblievich H., *Radex Rundschau* 3, 83 (1954). — 3. Přebil R., *Chem. Listy* 47, 1333 (1953). — 4. Přebil R., *Komplexometrické titrace*, Praha 1955, 25.

Došlo do redakcie 29. 8. 1956