

## Nový fotometrický postup stanovenia vody v acetóne

J. GAŽO, J. TRUČLÝ

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Navrhuje sa nový postup stanovenia vody v acetóne na základe jej vplyvu na disociáciu chloromednatých komplexov. Stupeň rozkladu komplexov sa zisťuje fotometricky. Vypracovaná metóda umožňuje rýchle stanovovať vodu v acetóne v optimálnej oblasti do 2 % obj. vody v acetóne, pričom sa dosahuje presnosť  $\pm 0,10$  % obj.

Experimentálny poznatok o relatívne intenzívnom sfarbení acetónových roztokov chloromednatých komplexov [1] v porovnaní s izomolárnymi vodnými roztokmi podnietil prešetriť vplyv vody na stabilitu chloromednatých komplexov v acetóne a pokúsiť sa vypracovať nový postup stanovenia vody v acetóne na základe jej vplyvu na disociáciu spomínaných komplexov.

Stanovenie vody v acetóne sa opisuje vo viacerých prácach, napríklad [2—5]. Väčšina metód je však značne zdĺhavá a pre získanie reprodukovateľných výsledkov vyžaduje dlhšie zapracovanie.

Vychádzajúc z vlastného experimentálneho poznatku, že so vzrastaním koncentrácie vody v acetónových roztokoch chloromednatých komplexov klesá intenzita svetelnej absorpcie v oblasti výrazného absorpčného pásu s maximom okolo 475 nm bez toho, že by sa podstatne menil tvar absorpčnej krivky v spomínanej oblasti (obr. 1), pokúsili sme sa navrhnúť nový rýchly postup stanovenia vody v acetóne na základe závislosti hodnoty extinkcie od koncentrácie vody v acetónovo-metanolovo-vodných roztokoch chloromednatých komplexov.

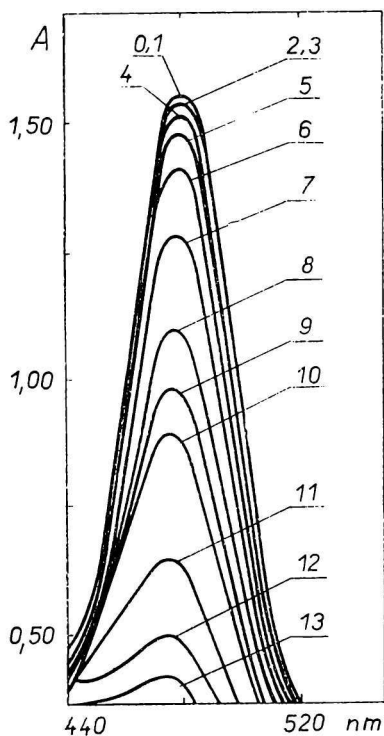
### Experimentálna časť

Bezvodý chlorid mednatý a chlorid lítny sa pripravili dehydratáciou ich hydrátov čistoty p. a. Použil sa  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o čistote p. a. Acetón p. a. sa sušil a čistil tak, že sa do jedného litra acetónu pridalo ca 15 g manganistanu draselného, roztok sa nechal dva dni stáť, potom sa predestiloval, predestilovaný sa dva dni sušil vyzráhaným  $\text{CaCl}_2$  a nakoniec sa rektifikoval. Odoberala sa frakcia 56—56,3 °C. Podľa literatúry [5] takto sušený acetón obsahuje ca 0,15 % obj. vody. Podľa našich zistení pri použití 10 g práškovitého vyzráhaného  $\text{CaCl}_2$  na 200 ml acetónu, ktorý neobsahuje viac než 0,8 % obj. vody, získa sa acetón, ktorý neobsahuje viac než 0,05 % obj. vody. Pri zisťovaní obsahu vody v sušenom acetóne a pri kontrole vypracovaného postupu sa množstvo vody v použitom acetóne stanovilo metódou [5]. Metanol sa sušil pomocou práškovitého horčička a nasledujúcou destiláciou [6]. Svetelná absorpcia sa merala sovietskym registračným spektrofotometrom SF-10, sovietskym fotokolorimetrom FEK (použil sa modrý filter) a Pulfrichovým vizuálnym fotometrom (K. Zeiss, Jena) (merala sa pomocou modrého filtra S 47).

## Diskusia

Zisťovanie závislosti extinkcií od koncentrácie vody v sústave  
 $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3 \cdot \text{CO CH}_3\text{—H}_2\text{O}$ 

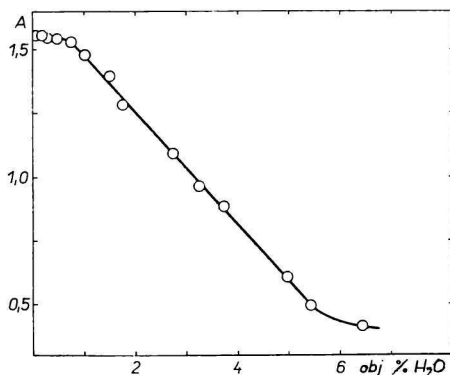
Vychádzajúc z poznatkov, že zvyšovanie extinkcie pri 475 nm v sústave  $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3 \cdot \text{CO CH}_3$  možno dosiahnuť zväčšovaním pomeru  $[\text{Cl}^-]$   $[\text{Cu}^{II}]$ , ďalej že roztoky s nižšou koncentráciou  $\text{Cu}^{II}$  a s vyšším pomerom  $[\text{Cl}^-]$   $[\text{Cu}^{II}]$  starnú pomalšie [7], ako aj z poznatkov o relatívnej stálosti jednotlivých chloromednatých komplexov v acetóne [1], použili sme pri sledovaní vplyvu vody na stabilitu chloromednatých komplexov v acetóne také sústavy, v ktorých pomer  $[\text{Cl}^-]$   $[\text{Cu}^{II}]$  bol relatívne vysoký (pozri obr. 1).



Obr. 1. Svetelná absorpcia roztokov  
 $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3 \cdot \text{CO CH}_3\text{—H}_2\text{O}$ .  
 $[\text{Cu}^{II}] = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] = 9,95$ .

% obj.  $\text{H}_2\text{O}$ : 0. 0,05; 1. 0,175; 2. 0,300;  
3. 0,550; 4. 0,800; 5. 1,050; 6. 1,550; 7. 1,800;  
8. 2,800; 9. 3,300; 10. 3,800; 11. 5,050;  
12. 5,550; 13. 6,550.

Hrúbka kvety 0,502 cm.



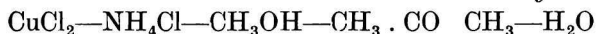
Obr. 2. Závislosť extinkcie od koncentrácie  
vody v sústave  
 $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3 \cdot \text{CO CH}_3\text{—H}_2\text{O}$   
pri 475 nm.

Ako ukazuje obr. 2 (skonštruovaný z údajov na obr. 1), začína voda výraznejšie vplývať na rozklad komplexov až približne od 0,75 % obj. Do tejto hodnoty je vplyv vody len nepatrný a od tejto hodnoty extinkcia až do ca 5,5 % obj. prakticky lineárne klesá so vzrastaním koncentrácie vody. V roztokoch o

vyššom obsahu vody sa tvar absorpčnej krivky výraznejšie deformuje a nakoniec absorpčný pás s maximom v oblasti 475 nm vymizne.

Využitie samotnej sústavy  $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3\text{COCH}_3\text{—H}_2\text{O}$  na stanovenie vody v acetóne je však nevýhodné. Ako sme viackrát poukazovali vo vlastných prácach, uvedená sústava je kineticky nestála (napríklad [7]). Pre určený cieľ to prakticky znamená, že pred každým stanovením by bolo potrebné zostrojovať novú kalibračnú krivku, vychádzajúc z čerstvo pripraveného roztoku chloridu meďnatého v acetóne, a stanovenia uskutočniť čo najrýchlejšie, aby chyba v dôsledku zmeny extinkcie sústavy, zapríčinenej samovoľným starnutím roztoku, bola čo najmenšia. Preto sa výskumy zamerali na vypracovanie postupu, pri ktorom by sa do acetónového roztoku, v ktorom sa má stanoviť obsah vody, pridal kineticky stály roztok chloromeďnatých komplexov, a to v takom množstve, aby meraný roztok ešte mal absorpčný pás s maximom absorpcie pri 475 nm. Zistilo sa, že je výhodné použiť ako štandardný východiskový roztok metanolový roztok chloromeďnatých komplexov, pripravený zmiešaním roztokov  $\text{CuCl}_2$  a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  v metanole (chlorid amónny sa zvolil pre jeho ľahkú prístupnosť, ako aj preto, že nevystupuje ako hydrát).

*Zisťovanie závislosti extinkcií od koncentrácie vody v sústave*



Pri vypracovaní postupu stanovenia vody v acetóne v uvedenej sústave bolo potrebné rešpektovať tieto faktory:

a) alkoholický roztok má byť dostatočne koncentrovaný, aby po jeho pridaní do acetónu extinkcia roztoku pri meranej vlnovej dĺžke bola dostatočne vysoká;

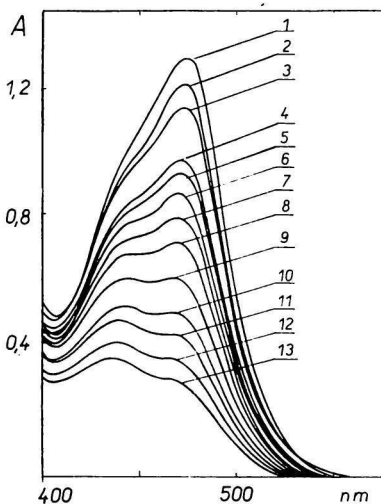
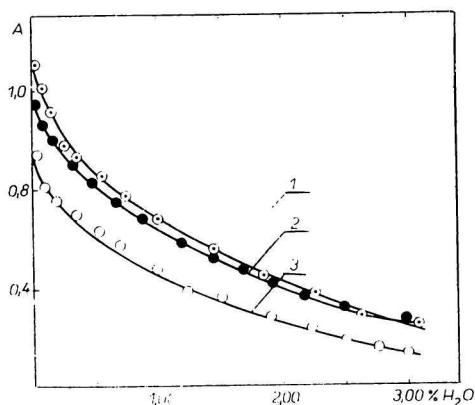
b) množstvo pridaného metanolového roztoku nesmie byť príliš vysoké, aby sa zachoval typický absorpčný pás acetónových roztokov chloromeďnatých komplexov vo viditeľnej časti spektra, a naopak, ani príliš nízke, aby nevznikli veľké chyby v dôsledku aj malej odchýlky v objeme štandardného metanolového roztoku pridaného do stanovovaného acetónu.

Ako vyplýva z našich pokusov, tieto podmienky sú relatívne dobre zachované, ak sa do 20 ml stanovovaného acetónu pridajú 2 ml metanolového roztoku o koncentrácii  $[\text{CuCl}_2] \approx 0,002 \text{ M}$  a  $[\text{NH}_4\text{Cl}] \approx 0,015 \text{ M}$ . Je prirodzené, že je s ohľadom na práve uvedené údaje možná patričná tolerancia v uvažovaných koncentráciách. Na obr. 3 sú znázornené absorpčné krivky takto pripravených roztokov o rôznom obsahu vody v acetóne. Na obr. 4 (krivka I) je vynesená závislosť extinkcie od koncentrácie vody v sledovaných sústavách pri 475 nm. Ako vidieť, v posledných sústavách chloromeďnaté komplexy postupne disociujú zvyšovaním koncentrácie vody. Ak porovnáme obr. 1 a obr. 3, zistíme, že pridanie alkoholu spôsobuje vznik nového absorpčného pásu s maximom v oblasti

440 nm, ktorý s ohľadom na účinok vody prislúcha zložke stálejšej, než sú komplexy spôsobujúce extinkciu absorpčného pásu s maximom okolo 475 nm.

Obdobné výsledky sa získali pri meraní vyššie uvedených roztokov na vizuálnom fotometri (obr. 4, krivka 2) a na objektívnom fotokolorimetri (obr. 4, krivka 3), čo zrejme má význam v prípade využitia uvádzaného postupu stanovenia vody v acetóne v laboratóriách, kde používajú len tieto lacnejšie prístroje.

Obr. 3. Svetelná absorpcia roztokov  $\text{CuCl}_2$ —  
— $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $\text{CH}_3\text{OH}$ — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ — $\text{CH}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ .  
[ $\text{Cu}^{II}$ ] =  $1,05 \cdot 10^{-4}$  M, [ $\text{Cl}^-$ ]: [ $\text{Cu}^{II}$ ] = 9,5.  
% obj.  $\text{H}_2\text{O}$ : 1. 0,050; 2. 0,109; 3. 0,159; 4. 0,245;  
5. 0,344; 6. 0,543; 7. 0,742; 8. 1,038; 9. 1,445;  
10. 1,845; 11. 2,245; 12. 2,645; 13. 3,045.  
Hrúbka kyvety 5,015 cm.



Obr. 4. Závislosť extinkcie od koncentrácie vody v sústave  $\text{CuCl}_2$ — $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $\text{CH}_3\text{OH}$ — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ — $\text{CH}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ .

1. pri 475 nm; 2. pri použití filtra S 47; 3. pri použití modrého filtra na fotoelektrickom kolorimetri FEK.

Pri voľbe vhodných štandardov bude možné týmto spôsobom stanovovať vodu v acetóne aj jednoduchým vizuálnym porovnávaním.

V závere práce sme porovnali výsledky stanovenia vody v jednotlivých vzorkách acetónu vlastným postupom a metódou [5]. Z porovnania vyplynulo, že maximálny rozdiel v absolútnych hodnotách v rozmedzí koncentrácie vody 0,05—2 % obj. pri stanovení vlastným postupom a acetylchloridovou metódou [5] nie je väčší než  $\pm 0,10$  % obj., pričom presnosť sa zvyšuje smerom k roztokom s nižším obsahom vody (čo je zrejme na obr. 4).

НОВАЯ МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ  
В АЦЕТОНЕ

Я. Гаžo, Й. Трухлы

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Предлагается новая методика определения воды в ацетоне на основе ее влияния на диссоциацию хлорокомплексов двухвалентной меди в ацетонно-спиртово-водяных растворах. Разложение хлорокомплексов двухвалентной меди можно определять измерением экстинкции исследуемых растворов при 475 нм, так как хлорокомплексы двухвалентной меди и в этих растворах имеют ярко выраженную абсорбционную полосу с максимумом около 475 нм. Предложенный быстрый метод состоит в том, что в исследуемый ацетонный раствор прибавляется стандартный раствор хлорокомплексов двухвалентной меди в метаноле (приготавливается смешиванием метаноловых растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при отношении  $[\text{Cl}^-]:[\text{Cu}^{II}] \approx 10$ ) после чего измеряется экстинкция полученного раствора при 475 нм и с помощью калибровочной кривой определяется содержание воды в ацетоне. Предложенная методика позволяет с точностью  $\pm 0,10$  % объемных определять воду в ацетоне в интервале до 2 % объемных (оптимальный интервал). Определение воды в ацетоне по этой методике можно выполнять и с помощью не очень дорогих фотометрических приборов (визуальные и объективные колориметры). Приведенная методика может быть использована для автоматического определения воды в ацетоне.

*Preložila T. Dillingerová*NEUES PHOTOMETRISCHES VERFAHREN ZUR WASSERBESTIMMUNG  
IN ACETON

J. Gažo, J. Truchlý

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Es wird ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wasser in Aceton vorgeschlagen, u. zw. auf der Grundlage des Einflusses von Wasser auf die Dissoziation von Chloro-Kupfer(II)-Komplexen in Aceton-Alkohol-Wasser-Lösungen. Die Zersetzung der Chloro-Kupfer(II)-Komplexe wird vorteilhaft durch Messung der Extinktion der untersuchten Lösungen bei 475 nm indiziert, da den Chloro-Kupfer(II)-Komplexen auch in solchen Lösungen eine ausgeprägte Absorptionsbande mit einem Maximum um 475 nm zugehörig ist. Die vorgeschlagene Schnellmethode besteht darin, daß man in die zu untersuchende Acetonlösung eine Standard-Methanollösung der Chloro-Kupfer(II)-Komplexe (hergestellt durch Vermischen von Methanollösungen von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei einem Verhältnis von  $[\text{Cl}^-]:[\text{Cu}^{II}] \approx 10$ ) hinzugibt, und daß man sofort die Extinktion der hergestellten Lösung bei 475 nm misst und den Wassergehalt des Acetons aus einer Kalibrationskurve durch Ablesen ermittelt. Das vorgeschlagene Verfahren erlaubt es, mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  Vol.-% im Aceton den Wassergehalt zu bestimmen, u. zw.

im Bereich bis zu 2 Vol.-% (optimaler Bereich). Die Wasserbestimmung in Aceton durch dieses Verfahren wird vorteilhaft auch mit Hilfe von weniger kostspieligen photometrischen Vorrichtungen möglich gemacht (visuelle und objektive Kolorimeter). Das angeführte Verfahren kann auch für die automatische Bestimmung des Wassergehalts in Aceton nutzbar gemacht werden.

*Preložil K. Ullrich*

#### LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 509 (1956).
2. Jander G. (red.), *Neuere maßanalytische Methoden*, 33. Enke Verlag, Stuttgart 1956.
3. Mitchell I., Smith D. M., *Aquametry*, preklad z angličtiny. *Akvametrika*, 14, 15, 324, 335. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1952.
4. Jahr K. F., Fuchs N., *Z. anal. Chem.* **176**, 299 (1960).
5. Jordan K., Fischer W. R., *Z. anal. Chem.* **168**, 183 (1959).
6. Keil B. (red.), *Laboratorní technika v organické chemii*, 617. Nakladatelství ČSAV, Praha 1954.
7. Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 612 (1956).

Do redakcie došlo 12. 2. 1964

*Adresa autorov:*

*Doc. inž. Ján Gažo, C. Sc., inž. Jozef Truchlý, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*