

S ú h r n

Koordinácia (FHF)⁻ 4 metanolmi alebo 2 vyššími alkoholmi sa prediskutovala v súvislosti so štruktúrou tohto komplexu.

Došlo 19. decembra 1949.

Ústav fyzikálnej chémie

Slovenskej vysokej školy technickej

v Bratislave.

S u m m a r y.

B. Stehlik and M. Liška: *An osmometric study of ammonium hydrogen fluoride.*

Coordination of (FHF)⁻ by 4 methanols or 2 higher alcohols respectively is discussed in connection with the structure of this complex.

Received December 19, 1949.

Institute of Physical Chemistry,

Slovak Technical university,

Bratislava.

L i t e r á t ú r a

1. W. M. Latimer - W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1419 (1920).
2. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci 14, 359 (1928).
3. L. Helmholtz - Royer, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2590 (1939).
4. A. M. Buswell - R. L. Mayo - W. H. Rodebush, J. Chem. Phys. 8, 362 (1940).
5. G. Glockner - G. E. Evans, ibid. 10, 607 (1942).
6. G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure. N. York 1938. Str. 488.
7. W. G. Palmer. Valency. Cambridge 1946. Str. 226.
8. L. Pauling, Nature of the chemical bond. 2. vyd. N. York 1949.
9. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 291 (1948).
10. B. Stehlik, ibid 1, 252 (1947).
11. B. Stehlik - A. Tkáč, Collection 14, 10 (1949).
12. L. Hunter, Ann. Rep. 43, 141 (1946).
13. N. Lišková, dosiaľ nepublikované.
14. B. Stehlik, ibid. 2, 197 (1948).
15. B. Stehlik, ibid. 2, 81 (1948).
16. B. Stehlik, ibid. 3, (1949).
17. B. Stehlik, Chem listy 41, 66 (1947).
18. A. Tkáč, ibid. 42, 169 (1948).

Kvantitatívne delenie katiónu horčíka od katiónov sodíka a draslíka

FRANTIŠEK VALENTÍN a MAGDA SUCHÁROVÁ-TOFFLEROVÁ

Pri kvantitatívnom delení katiónov piatej triedy robí najväčšie ťažkosti oddelenie solí horečnatých od solí alkalických kovov. Poznáme už veľa metód na kvantitatívne delenie solí horečnatých od solí Na a K, ktoré zpomedia solí alkalických kovov prichádzajú v praxi najčastejšie do úvahy.

Najčastejšie sa používa Shererova fosfátová metóda, ktorá je v juze v dvoch zdokonalených obmenách. Nevýhodou tejto metódy je, že nesnú byť prítomné soli NH_4^+ .

Inou známou metódou je arzeničnanová metóda, vypracovaná E. Druschelom (2). Srážanie nie je kvantitatívne pre značnú rozpustnosť $\text{Mg NH}_4 \text{AsO}_4$.

Anorganické činidlá na oddelenie Mg^{++} od K^+ a Na^+ sa používajú aj pri báryovej a sulfátovej metóde (3). Výsledky nebývajú presné, lebo u báryovej metódy sa okrem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ často vysráža aj BaSO_4 ktorý ovplyvňuje výsledky. Pri sulfátovej metóde nesmú byť zasa prítomné soli, ktorých anióny nemôžu SO_4^{--} vytlačiť zo slúčeniny (napr. fosforečnany, arzeničnany).

Ani Schaffgotova metóda (4 a, b) neprinesla, čo do presnosti, veľké zlepšenie, najmä pri použití malých množstiev.

V novšom čase začaly sa používať na oddelenie Mg^{++} od alkálií organické zásady, a to guanidín, piperidín a dimetylamin. Najlepšie výsledky sa dosiahly s guanidínom Henningovou metódou (5). Nestálosť srážadla môže však viesť k nepresným výsledkom.

Uvažujúc o použiteľnosti a analytickej nosnosti všetkých spomínaných metód dospejeme k názoru, že kvantitatívne vysrážanie Mg^{++} možno dosiahnuť predovšetkým pomocou bázičských látok s väčším produktom rozpustnosti, čiže použitím silnejších zásad ako je hydroxyd horečnatý sám. V modernej analytickej chémii používaly sa najmä organické zásady. Ich nevýhodou je, že sú pomerne drahé a okrem toho často vznikajú komplexné soli typu organická zásada + $\text{Mg}(\text{OH})_2$, prípadne soľ organickej zásady + $\text{Mg}(\text{OH})_2$, čím sa srážanie stáva neúplné. Preto sa pokusy pri tejto práci robily predovšetkým s anorganickými zásadami.

Prvé dobré výsledky boly s $\text{Be}(\text{OH})_2$ a s $\text{Ce}(\text{OH})_3$. V pokusoch sme však nemohli pokračovať pre nedostatok materiálu a pre jeho príliš vysokú cenu. Tým, že tieto reagenty sú príliš drahé, aj prípadný úspech neznamenal by nijaký prínos v analytike, práve pre nákladnosť metódy. Úspešné však boly aj pokusy s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a AgOH .

Princíp novej metódy.

Princíp metódy s AgOH je tento: Množstvo Na^+ , K^+ a Mg^{++} vo forme anorganických solí prevedie sa odparením s kyselinou sírovou na sírany. Po rozpustení síranov pridá sa čerstvo vysrážaný AgOH , čiže $\text{Ag}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a voda. Na povrchu partikul hydroxydu s rieboreného vytvorí sa s Mg^{++} srazenina, a tá sa na dispergovaných časticiach Ag_2O ihneď viaže vo forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Soli Na^+ , K^+ a srazenina $(\text{Ag}_2\text{O})_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ sa odparia do sucha, aby adsorpcia $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dokonale prebehla.



CHEMICKÉ ZVESTI

Ročník IV.

Február 1950

Číslo 2

Vydavateľ: **SPOLOK CHEMIKOV SLOVÁKOV (SChS)**

Redakčný kruh:

Prof. Dr. T. Krempaský, redaktor, Bratislava. • Prof. Dr. J. Gašperík, zodpovedný redaktor, Bratislava. • Prof. Dr. Ing. F. Valentin, Bratislava. Dr. V. Kellö, Bratislava. • Dr. Ing. P. Nemeč, Bratislava • Dr. Ing. I. Stein, Bratislava • G. Fukas, Nitra • E. Jirku, Horné Srnie. • Ing. Č. Hýbl, Bratislava • M. Zikmund, Bratislava.

Administrácia: Bratislava, Palackého ul. 32. Tel. 269-15

Všetky príspevky prosíme adresovať:

Prof. Dr. T. Krempaský, Bratislava, Odborárske nám. čís. 14

OBSAH

Stehlík B., Tkáč A., Lišková N.: Molekulová štruktúra glycínu a dl-alanínu	53
Stehlík B., Lišková N.: Štruktúra kyseliny asparagovej a glutamínovej	60
Stehlík B., Liška M.: Osmometrická štúdia kyslého fluoridu NH_4^+	63
Valentin F., Suchárová M.: Kvantitatívne delenie katiónu horčíka od katiónov sodíka a draslíka	68
Šarpyová N.: Polarografické stanovenie kyseliny p-amino-salicylovej	80
Kašpar J.: Výroba syntetických korundů a jejich použití v praxi	84
Zanzotto M.: Nové smery vo výrobe motorových palív. I. Palivá z nafty	97
Kellö V.: Lauráti Stalinských cien za chémiu	108
O správne chemicko-technologické názvoslovie — — — — —	114
Chemická ruština a chemická angličtina — — — — —	115
Nové knihy a časopisy — — — — —	119
Spolkové zvesti — — — — —	122

Čím sú častičky $\text{Ag}(\text{OH})$ menšie, tým kvantitatívnejšie prebieha srážanie, čiže kvantitatívnosť srážania závisí na disperzite častičiek AgOH , ktorá je optimálna práve u čerstvo vysrážaného kysličníka strieborného. Čím starší je použitý AgOH , tým nedokonalejšie prebieha reakcia.

Celý odparok sa spláčne na filter. Vo filtráte po ňom odstránime rozpustné ióny Ag^+ pomocou HCl . Prípadne vznikajúce analyticky nepatrné množstvo Ag_2SO_4 neškodí požadovanej precízności nálezov, ako to prax ukázala. Filtrát po AgCl sa odparí, vysuší, vyžihá a Na^+ a K^+ sa viaže ako Na_2SO_4 alebo K_2SO_4 . Tým sú už alkalické elementy od hlavného podielu Mg^{++} oddelené. Príčinou chyby $\frac{1}{2}$ až 1%, ktorá sa tu objavuje, sú s'opy neodsíranenej horečnatej soli, ktorá sa tiež musí eliminovať. To sa podarilo docieľiť tým, že vyžihaná srazenina, obsahujúca už oddelené Na_2SO_4 , K_2SO_4 a niečo MgSO_4 , sa rozpustila vo vode a Mg^{++} sa vysrážalo hydroxydom amónnym. Vzniklá srazenina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ po filtrácii dá čirý roztok Na^+ a K^+ solí, ktoré po odparení, sušení a vyžihaní znovu vážime ako Na_2SO_4 resp. K_2SO_4 . Tým sa výsledky zlepšia už na + 0,109%.

Vysrážanie s NH_4OH je možné a prípustné preto, lebo soli amónne nie sú prítomné, a ich tvorba sa nedá ani predpokladať. Výhodou použitia NH_4OH ako srážadla prešlého Mg^{++} je, že ho netreba osobitne odstraňovať a pri malých množstvách Mg^{++} je srážanie s NH_4OH kvantitatívne. Preto ho používame iba v druhej fáze práce, kedy je už väčšina Mg^{++} odstránená.

Dôkazom správnosti opísaného postupu je zistenie, že srazenina $(\text{Ag}_2\text{O})_n.\text{Mg}(\text{OH})_2$ po rozpustení v kyseline dusičnej a po opätovnom vysrážaní s KOH má takú istú váhu ako predchádzajúca srazenina a musí tak isto vyzeráť. Účinkom KOH sa vytvorí $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a Ag_2O a tým sa vytvoria podmienky pre nové slúčenie obidvoch komponent.

Pri tomto procese môžeme kvantitatívne stanoviť aj Mg^{++} . Srazenina po amóniaku sa vysuší, vyžihá a zvážený MgO sa pripočíta k MgO získanému z prvej $(\text{Ag}_2\text{O})_n.\text{Mg}(\text{OH})_2$ srazeniny tým, že sa táto rozpustila v zriedenej kyseline dusičnej, a po odstránení Ag^+ s Cl^- sa Mg^{++} srázilo s KOH . Obdobný pracovný postup je aj pri metóde s $\text{Cd}(\text{OH})_2$, lenže prebytočné ióny Cd^{++} sa odstraňujú sirovodíkom. Výsledky sú presné na 0,3%.

Keďže výsledky získané kysličníkom strieborným ukázaly sa byť najlepšimi, na oddelenie alkálií od horčíka sa použilo toto srážadlo, a to v pokusoch, kde tieto kationy boli viazané na najrôznejšie anióny.

Metódu možno previesť v praxi:

1. v prítomnosti takých iónov, ktoré tvoria s iónmi Ag^+ látky s menším produktom rozpustnosti, než je produkt rozpustnosti AgOH . Preto sa CO_3^{--} a Cl^- prevádzajú na SO_4^{--} , zatiaľ čo pri NO_3^- sa tento prevod robí len pre prechivosť KNO_3 a NaNO_3 .

2. v neprítomnosti iónov, tvoriacich komplexy s Ag^+ a Mg^{++} . Ide tu o soli amónne, ktoré tvoria komplexy typu $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, alebo $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4$ atď.

3. nie v kyslom prostredí. Celkovo vidieť, že nová metóda spojuje iónové srážanie a povrchovú adsorpciu.

Nová metóda a jej praktické prevedenie.

Ak je aniónom alkalického kovu uhličitan, dusičnan, chlorid, bromid, jodid, sírník, sírnatan a dusitan spolu so soľou horečnatou, postupujeme takto: Príslušná soľ Na^+ , K^+ a Mg^{++} sa prevedie na síran tým, že sa odparí s kyselinou sírovou do sucha na porcelánovej alebo platinovej miske a vyžiha sa, čím vznikne Na_2SO_4 alebo K_2SO_4 . Ak sú tieto soli od začiatku prítomné ako sírany, prevod, prirodzene, odpadá. Tento prevod solí sa robí preto, lebo vo forme síranu sú alkalické soli najmenej prchavé.

Keď sa previedla soľ K^+ alebo Na^+ na síran, pridá sa čerstvo vysrážaný Ag_2O , ktorý spôsobuje vysrážanie príslušnej soli Mg^{++} . Ide tu, ako sme tu už spomenuli, primárne o iónové srážanie a sekundárne o adsorpciu.

Na reakciu potrebný $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sa pripraví takto:

Vysráža sa roztok dusičnanu strieborného hydroxydom sodným alebo draselným. Utvorená špinavohnedá srazenina $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sa zachytí na filtri a premýva destilovanou vodou až do slabého ružového sfarbenia na indikátor fenolftaleín. Je veľmi dôležité, aby KOH alebo NaOH bol dokonale odstránený, lebo pri kvantitatívnom stanovení K^+ alebo Na^+ by vznikla chyba, spôsobená pripočítaním K^+ alebo Na^+ pochádzajúceho z prípravy. Hydroxyd strieborný dáva sa k síranom K^+ alebo Na^+ alebo obom spolu, a k síranu horečnatému pridá sa ešte niečo vody a odparí na porcelánovej miske do sucha. Srazenina $(\text{Ag}_2\text{O})_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ sa potom spláčne na filter a dôkladne premyje. Tým Na^+ a K^+ prejdú do filtrátu. Srazenina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sa spláčne na filter, striebro, ktoré sa pre značnú rozpustnosť AgOH (1:2000) dostalo taktiež do roztoku, vysráža sa zriedenou kyselinou soľnou po predbežnom okyslení kyselinou dusičnou. AgCl sa nechá usadiť, potom sa odfiltruje. Filtrát sa odparí do sucha a dokonale vyžiha, aby sa odstránila HCl a zväži sa Na_2SO_4 (priemerná chyba 1 až 0,5%). Ak srazenina na miske nie je dokonale vyžihaná, čiže HCl nie je dokonale odstránená, vznikajú značné chyby v konečnom výsledku, lebo pri kvantitatívnom srážaní škodia prípadne prítomné soli amónne, vznikajúce z Cl^- a NH_4OH , ktorý používame v druhej fáze metódy.

Vyžihané soli Na_2SO_4 , K_2SO_4 rozpustíme vo vode a prípadne prítomné Mg^{++} sa srazí hydroxydom amónnym, čím sa odstránia posledné zvyšky Mg^{++} . Srazenina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sa po usadení prefiltruje, vysuší, vyžiha a zväži ako MgO . Výsledné MgO sa dostane po spočítaní MgO z oboch srážaní. Roztok alkalických solí sa odparí, vysuší vyžiha a zväži ako Na_2SO_4 a K_2SO_4 . Touto metódou sú výsledky veľmi presné, priemerná chyba je 0,109%. Aby sa

odstránili posledné zvyšky Mg^{++} , pridávalo sa ešte raz Ag_2O . Práca tu nebola presnejšia, zato však bola zdĺhavejšia, ako pri srážaní zvyšku soli s NH_4OH . Výsledky sú shrnuté v tabuľkách I, II a III.

Tabuľka I.
Sodík a draslík vo forme iónov CO_3^{--}

	Navážené množstvo	Teoretické množstvo	Nájdené množstvo	Rozdiel v percentách
1	0,1200 Na_2CO_3 0,7895 $MgSO_4$	0,1608 Na_2SO_4	0,1610 Na_2SO_4	+ 0,14%
2	0,1418 Na_2CO_3 0,8574 $MgSO_4$	0,1900 Na_2SO_4	0,1900 Na_2SO_4	+ 0,03%
3	0,2796 Na_2CO_3 0,2688 K_2CO_3 0,5243 $MgSO_4$	Na_2SO_4 0,7134 K_2SO_4	0,7108 Na_2SO_4 K_2SO_4	- 0,37%
4	0,9011 Na_2CO_3 0,3458 $MgSO_4$	1,2076 Na_2SO_4	1,2090 Na_2SO_4	+ 0,12%
5	0,9056 Na_2CO_3 0,3458 $MgSO_4$	1,2136 Na_2SO_4	1,2167 Na_2SO_4	+ 0,26%
6	0,3458 K_2CO_3 0,7984 $Mg(NO_3)_2$	0,4357 K_2SO_4	0,4362 K_2SO_4	+ 0,11%
7	0,1234 K_2CO_3 0,5842 $MgCl_2$	0,1555 K_2SO_4	0,1560 K_2SO_4	+ 0,32%
8	2,1456 Na_2CO_3 2,5821 $MgCl_2$	2,8755 Na_2SO_4	2,0018 Na_2SO_4	+ 0,22%
9	1,3246 K_2CO_3 0,0711 $MgCO_3$	1,6692 K_2SO_4	1,6672 K_2SO_4	- 0,12%
10	0,5421 K_2CO_3 0,2732 Na_2CO_3 0,0123 $MgCO_3$	K_2SO_4 1,0492 Na_2SO_4	K_2SO_4 1,0532 Na_2SO_4	+ 0,38%
priemerná chyba				+ 0,109%

Sodík a draslík vo forme iónov HPO_4^{--} a $HAsO_4^{--}$.

Urobili sme pokusy, či je možné túto metódu s určitou obmenou použiť aj vtedy, ak ióny sú fosforečnany, arzeničany, volfrámany, molybdénany. V prvých dvoch prípadoch možno túto metódu použiť s malou obmenou, potrebnou na odstránenie HPO_4^{--} a $HAsO_4^{--}$. V prítomnosti HPO_4^{--} sú výsledky pomerne dobré, zatiaľ čo oddelenie Na^+ a K^+ s aršími metódami sa v prítomnosti fosforečnanov nedarilo. V prítomnosti arzeničanov sú chyby až 1,058%, preto tu nemožno vôbec hovoriť o kvantitatívnosti ani pri novej metóde. To sa môže vysvetliť takto: v roztoku po vy-

Tabuľka II.
Sodík a draslík vo formě iónov Cl'.

	Navážené množstvo	Teoretické množstvo	Nájdené množstvo	Rozdiel v percentách
1	0,9219 KCl 1,2473 MgSO ₄	1,0774 K ₂ SO ₄	1,0744 K ₂ SO ₄	— 0,28%
2	0,4149 KCl 1,0205 MgCl ₂	0,4849 K ₂ SO ₄	0,4848 K ₂ SO ₄	— 0,08%
3	0,7001 KCl 0,5742 Mg(NO ₃) ₂	0,8181 K ₂ SO ₄	0,8176 K ₂ SO ₄	— 0,06%
4	0,3572 NaCl 1,5471 MgSO ₄	0,4340 Na ₂ SO ₄	0,4347 Na ₂ SO ₄	+ 0,16%
5	0,4421 NaCl 0,8735 MgCl ₂	0,5372 Na ₂ SO ₄	0,5384 Na ₂ SO ₄	+ 0,24%
6	0,8732 NaCl 2,1733 MgSO ₄	1,0609 Na ₂ SO ₄	1,0620 Na ₂ SO ₄	+ 0,10%
7	0,2345 KCl 0,5420 MgCO ₃	0,2741 K ₂ SO ₄	0,2747 K ₂ SO ₄	+ 0,25%
8	0,2955 NaCl 0,2975 KCl 0,1425 MgCl ₂	Na ₂ SO ₄ 0,5930 K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ 0,5941 K ₂ SO ₄	+ 0,18%
9	0,5874 NaCl 0,9813 MgSO ₄	1,1562 Na ₂ SO ₄	0,7147 Na ₂ SO ₄	+ 0,14%
10	0,9894 KCl 0,0783 MgCO ₃	0,7137 K ₂ SO ₄	1,1576 K ₂ SO ₄	+ 0,12%
Priemerná chyba				+ 0,093%

srážaní Mg⁺⁺ a HPO³⁻ zostanú ešte ióny Mg⁺⁺ a PO⁴⁻. Keď sa pridá AgOH, vznikne Mg(OH)₂.Ag₃PO₄, ktorý je dobre rozpustný. Ag sa vysráža ako AgCl a fosforečná kyselina, súc neprchavá, sa zíhaním neodstráni. Chyba je pomerne malá, lebo MgNH₄PO₄ je málo rozpustný, zatiaľ čo MgNH₄AsO₄ je rozpustnejší, preto je chyba väčšia.

Pokus na odstránenie PO⁴⁻: Soľ Na₂HPO₄·xH₂O sa rozpustí vo vode a osobitne soľ horečnatá. Oba roztoky sa slejú, pridá sa amóniak a nechá sa dvanásť hodín stáť, aby sa Mg⁺⁺ vylúčilo kvantitatívne. Sráženina obsahuje MgNH₄PO₄·6H₂O. Filtrát obsahuje Na⁺ a nevysrážaný Mg⁺⁺. Usadenina sa odfiltruje, filtrát sa odparí do sucha, vysuší, vyžehá a po vychladnutí sa pridá čerstvo vysrážaný AgOH a voda. AgOH viaže zvyšok iónov Mg⁺⁺.

Po pridaní AgOH vzniká sráženina spolu so zvyškovým lúhom sa odparí do sucha, aby odsorpcia Mg(OH)₂ dokonale prebehla.

Tabuľka III.

Sodík a draslík vo forme iónov O_3^- .

	Navážené množstvo	Teoretické množstvo	Nájdené množstvo	Rozdiel v percentách
1	0,4724 NaNO_3 0,5742 MgSO_4	0,3947 Na_2SO_4	0,3955 Na_2SO_4	+ 0,20%
2	0,7320 NaNO_3 0,2371 MgSO_4	0,6117 Na_2SO_4	0,6636 Na_2SO_4	+ 0,25%
3	0,5360 KNO_3 0,3878 MgCl_2	0,4619 K_2SO_4	0,4630 K_2SO_4	+ 0,25%
4	1,6509 KNO_3 1,2836 MgCl_2	1,4227 K_2SO_4	1,4241 K_2SO_4	+ 0,10%
5	0,6294 KNO_3 0,3738 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,5424 K_2SO_4	0,5436 K_2SO_4	+ 0,23%
6	2,2160 KNO_3 0,3452 MgSO_4	1,9093 K_2SO_4	1,9143 K_2SO_4	+ 0,26%
7	0,7246 NaNO_3 0,5811 KNO_3 0,1000 MgSO_4	Na_2SO_4 1,1066 K_2SO_4	Na_2SO_4 1,1099 K_2SO_4	+ 0,30%
8	0,8650 KNO_3 0,4000 NaNO_3 0,1876 MgCl_2	Na_2SO_4 1,0801 K_2SO_4	Na_2SO_4 1,0827 K_2SO_4	+ 0,24%
9	0,2219 KNO_3 0,3876 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,1913 K_2SO_4	0,1917 K_2SO_4	+ 0,15%
10	2,8030 KNO_3 0,3628 MgSO_4	2,4161 K_2SO_4	2,4079 K_2SO_4	- 0,34%
Priemerná chyba				+ 0,122%

Odparok sa spláčne na filter. Na filtri je $\text{Mg}(\text{OH})_2$ adsorbovaný na Ag_2O , vo filtráte sa vysráža striebro pomocou kyseliny soľnej. Srazenina sa odfiltruje, filtrát sa odparí, vysuší, vyžiha a váži sa NaCl . Ióny HPO_4^{2-} nemôžu byť prítomné vo filtráte, lebo táto metóda je možná iba vtedy, ak je prítomných viac iónov Mg^{2+} ako HPO_4^{2-} , čiže keď sú fosforečnany kvantitatívne vysrážané. To je práve nevýhodou tejto metódy. Týmto spôsobom sa dosiahla presnosť + 0,7 až + 0,8%. Preto po ochladení žihaná látka sa znova spláčne na filter, vysráža sa hydroxydom amónnym a prefiltruje sa. Srazenina, obsahujúca $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sa odfiltruje, filtrát sa odparí, vysuší, vyžiha a váži ako NaCl . Výsledky sú presnejšie, priemerná chyba je + 0,48%. Použiť sa však dá len vtedy, ak je prítomných viac iónov Mg^{2+} než HPO_4^{2-} , ktoré nemožno úplne od-

stránit. Tieto prejdú reakciami, až ostanú pri alkáliách ako zvyšok. Mg sa stanoví po vyžihaní s $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ a s $Mg(OH)_2$ spočítaním. Pre $Na_2HAsO_4 \cdot xH_2O$ a K_2HAsO_4 platí táto metóda obdobne, lenže výsledky sú oveľa horšie.

Neodporúča sa teda použiť túto metódu v prítomnosti HPO_4^{2-} . Vyplýva to aj z pripojených tabuliek IV a V, kde výsledky kolísajú viac, než v medziach prípustných chýb.

Tabuľka IV.
Sodík vo forme $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

	Navážene množstvo	Teoretické množstvo	Nájdene množstvo	Rozdiel v percentách
1	0.3202 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0,9234 $MgCl_2$	0,1045 NaCl	0.1053 NaCl	+ 0,75 %
2	0.3336 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0 09371 $MgSO_4$	0,1089 NaCl	0,1090 NaCl	+ 0.13 %
3	0.4004 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0.9476 $MgSO_4$	0,1307 NaCl	0.1309 NaCl	+ 0.13 %
4	0.4473 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1,4573 $MgCl_2$	0.1460 NaCl	0,1472 NaCl	+ 0.82 %
5	0.2123 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1,3452 $MgSO_4$	0,0693 NaCl	0,0697 NaCl	+ 0.65 %
6	0 4216 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1,1347 $MgCl_2$	0,1376 NaCl	0.1378 NaCl	+ 0,15 %
7	0.6431 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1,7342 $MgSO_4$	0,20991 NaCl	0.2107 NaCl	+ 0,78 %
8	0.4921 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1,7852 $MgSO_4$	0,1606 NaCl	0.1613 NaCl	+ 0,42 %
9	0.1222 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0,9874 $MgSO_4$	0,0399 NaCl	0,0402 NaCl	+ 0,65 %
10	0.3918 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0,9474 $MgCl_2$	0,1279 NaCl	0,1284 NaCl	+ 0,40 %
Priemerná chyba				+ 0,48 %

Volfrámany Na^+ a K^+ , oddelenie od solí Mg^{2+}

Pri volfrámanoch Na a K metóda sa dá použiť, hoci bolo treba odstrániť kyselinu volfrámovú.

Postup: Na_2WO_4 alebo K_2WO_4 a soľ horečnatá prevedie sa do roztoku, pridá sa čerstvo vysrážaný $AgOH$ a odparí sa do su-

Tabuľka V.

Sodík a draslík vo forme iónov HAsO_4^- .

	Navážené množstvo	Teoretické množstvo	Nájdené množstvo	Rozdiel v percentách
1	0,3000 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,9473 MgCl_2	0,1124 NaCl	0,1109 NaCl	— 1,4%
2	0,3150 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,8473 MgCO_3	0,1180 NaCl	0,1198 NaCl	+ 1,6%
3	0,3312 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,3241 MgSO_4	0,1241 NaCl	0,1257 NaCl	+ 1,3%
4	0,4935 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,2345 MgSO_4	0,1849 NaCl	0,1878 NaCl	+ 1,6%
5	0,1227 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,7345 MgSO_4	0,0460 NaCl	0,0467 NaCl	+ 1,5%
6	0,3090 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,5243 MgCl_2	0,1158 NaCl	0,1169 NaCl	+ 1,1%
7	0,3090 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,5743 MgSO_4	0,1158 NaCl	0,1173 NaCl	+ 1,5%
8	0,6236 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,9823 MgCl_2	0,2336 NaCl	0,2359 NaCl	+ 1,02%
9	0,4387 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,2473 MgCl_2	0,1831 NaCl	0,1855 KCl	+ 1,3%
10	0,3614 $\text{K}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,9432 MgSO_4	0,1565 KCl	0,1581 KCl	+ 1,06%
Priemerná chyba				+ 1,058%

cha. Vzniklý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sa spláčne na filter a do filtrátu sa naleje nadbytok kyseliny soľnej, ktorá tam však nevytvorí srazeninu. Až po dlhšom varení vylúči sa žltá srazenina kyseliny volfrámovej a AgCl .

Srazenina sa nechá usadiť, prefiltruje sa a znova sa pridá nadbytok kyseliny soľnej na vyskúšanie, či sa volfrámová kyselina dobre vysrážala, a povarí sa. Po prefiltrovaní odparí sa filtrát na porcelánovej miske do sucha o dokonale sa vyžiha, aby kyselina soľná vyprchala. Potom sa látka spláčne na filter, filtrát sa vysráža hydroxydom amónnym a nechá sa ustáť. Vzniklá srazenina sa odfiltruje, vysuší, vyžiha a zväži ako NaCl a KCl . Výsledky sú presné až na —0,20%, lebo niečo alkálií sa stráca tým, že ich kyselina volfrámová strhne so sebou. Čiže alkálií je menej vo

výsledku, než v pôvodnom množstve, čo označujeme znamienkom — pred číslom udávajúcim percento. Výsledky sú uvedené v tabuľke VI.

Tabuľka VI.
Sodík a draslík vo forme iónov WO_4^{2-} .

	Navážene množstvo	Teoretické množstvo	Nájdene množstvo	Rozdiel v percentách
1	0,6237 Na_2WO_4 0,5673 $MgCl_2$	0,2480 NaCl	0,2466 ₅ NaCl	— 0,55%
2	0,2928 K_2WO_4 0,7893 $MgSO_4$	0,1370 KCl	0,1367 KCl	— 0,27%
3	0,4550 K_2WO_4 0,2873 $MgCO_3$	0,2081 KCl	0,2074 KCl	— 0,36%
4	0,3726 K_2WO_4 0,5636 $MgCl_2$	0,1703 ₅ KCl	0,1708 KCl	+ 0,28%
5	0,1647 K_2WO_4 0,9836 $MgSO_4$	0,0753 KCl	0,0755 KCl	+ 0,24%
6	0,3870 Na_2WO_4 0,1238 $MgCl_2$	0,1539 NaCl	0,1529 NaCl	— 0,62%
7	0,2912 Na_2WO_4 1,6230 $MgCl_2$	0,1158 NaCl	0,1154 NaCl	— 0,32%
8	0,1491 Na_2WO_4 0,4382 $MgSO_4$	0,0593 NaCl	0,0592 NaCl	— 0,24%
9	0,1725 Na_2WO_4 0,6217 $MgCl_2$	0,0686 NaCl	0,0688 NaCl	+ 0,25%
10	0,4821 Na_2WO_4 0,9311 $MgCl_2$	0,1917 NaCl	0,1908 NaCl	— 0,47%
Priemerná chyba				— 0,206%

Oddelenie molybdénanu Na^+ a K^+ od Mg^{2+}

Pri oddelení molybdénanov Na^+ a K^+ od horčíka bolo treba zaviesť nové činidlo na odstránenie Mo (+ VI). Zvolili sme sírovodík, ktorý po predbežnom okyslení vysráža aj Ag, čím sa vlastne metóda nepredíži.

Postup: Molybdénany Na^+ a K^+ , soľ horečnatá, AgOH a H_2O sa odparujú na porcelánovej miske. Po vysušení sa spláknú na filter, na ktorom je $Mg(OH)_2$ a Ag. Z roztoku sa Ag (+ Mo (+ VI)) po slabom okyslení kvantitatívne vysráža sírovodíkom.

Vzniklá srazenina sa odfiltruje, roztok sa odparí do sucha a vyžihá. Vyžiháný odparok v ktorom sú soli Na⁺ a K⁺ a niečo Mg²⁺, sa spláka na filter, roztok vysráža s NH₄OH a nechá sa ustáť. Vzniklá srazenina sa odfiltruje, roztok sa odparí, vysuší, vyžihá a váži ako NaCl a KCl. Metóda je presná na + 0,20%. Výsledky sú v tabuľke číslo VII.

Tabuľka VII.

Sodík a draslík vo forme iónu MoO₄²⁻.

	Navážené množstvo	Teoretické množstvo	Nájdene množstvo	Rozdiel v percentách
1	0,3918 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,3425 MgSO ₄	0,1893 NaCl	0,1896 NaCl	+ 0,19%
2	0,5350 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,8342 MgSO ₄	0,2584 NaCl	0,2593 NaCl	+ 0,35%
3	0,2281 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,9834 MgCl ₂	0,1102 NaCl	0,1097 NaCl	- 0,45%
4	0,3177 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,0357 MgCO ₃	0,1535 NaCl	0,1529 NaCl	+ 0,37%
5	0,2129 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,9123 MgSO ₄	0,1028 NaCl	0,1031 NaCl	+ 0,30%
6	0,1208 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,5783 MgSO ₄	0,0584 NaCl	0,0585 NaCl	+ 0,20%
7	0,4937 Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,3832 Mg(NO ₃) ₂	0,2385 NaCl	0,2388 NaCl	+ 0,12%
8	0,2639 K ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,8775 MgSO ₄	0,1435 KCl	0,1439 KCl	+ 0,28%
9	0,9135 K ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,9873 MgCl ₂	0,4967 KCl	0,4986 KCl	+ 0,39%
10	0,3991 K ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O 0,3242 MgSO ₄	0,2170 KCl	0,2176 ₅ KCl	+ 0,30%
Priemerná chyba				+ 0,205%

Výhody anorganickej zásady AgOH sú tieto:

1. AgOH adsorbuje na povrchu Mg (OH)₂, zatiaľ čo organické zásady sú vo vode rozpustné, vznikajú komplexy, čím je vlastne vysrážanie horčíka neúplné.

2. Metóda je pomerne jednoduchá a lacná.

3. Presnosť metódy zodpovedá analytickým požiadavkám.

Tabuľka VIII.
Prepočítavacie tabuľky:

Látka vzatá do práce:	Výsledná látka:	Prepočítavací faktor:
K_2CO_3	K_2SO_4	0,7930
Na_2CO_3	Na_2SO_4	0,7461,
KCl	K_2SO_4	0,8557
NaCl	Na_2SO_4	0,8229
KNO_3	K_2SO_4	1,1604
$NaNO_3$	Na_2SO_4	1,1966
$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	NaCl	3,0641
K_2WO_4	KCl	2,1876
Na_2WO_4	NaCl	2,5148
$K_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$	KCl	2,3089
$Na_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$	NaCl	2,6692
$K_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$	KCl	1,8391
$Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$	NaCl	2,0702

4. Dá sa kvitatívne použiť aj pri takých rozmanitých aniónoch, ako nijaká z predchádzajúcich metód.

Podnet k tejto práci dal Ing. D. Prístavka.

S ú h r n :

V tejto práci zaoberáme sa kvantitatívnym delením horčička od alkálií. Na základe poznatkov, získaných z metód starších, vypracovali sme novú metódu, kde horčičk od alkálií oddeľujeme anorganickou zásadou $AgOH$, čiže $Ag_2O \cdot x H_2O$. Ide tu o srážanie pomocou iónov OH^- , ktoré vytvoria s iónmi Mg^{++} sraženinu, a tá sa adsorbuje na dispergované časti vo forme $Mg(OH)_2$.

Došlo 30. októbra 1949.

S u m m a r y.

F. Valentin and M. Suchárová-Tofflerová: *Quantitative separation of the magnesium cation from cations of sodium and potassium.* The authors have worked out a new method for quantitative separation of magnesium from alkalis. On the basis of experiences gained with older methods, the authors worked out a new method where magnesium is separated from alkalis using the inorganic base $AgOH$, or $Ag_2O \cdot xH_2O$. One precipitates with the help of OH^- ions which form with Mg^{++} ions a precipitation and this binds itself to the dispersed particles in the form of $Mg(OH)_2$.

Received October 30, 1949.

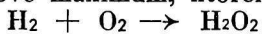
1. *Neubauer*: Zeitschr. angew. Ch. S 439 (1896).
Järvinen: Zeitschr. anal. Ch. 44, 333 (1905).
2. *E. Browning a W. Druschel*: Handbuch der analytischen Chemie III Quant. Analyse B II 194 (1940).
3. *Fresenius*: Handbuch der anorg. Chem. III Quat. Analyse B II S. 194 (1940).
4. a) *Schaffgot*: Pogg. ann 104, 482 (1857).
b) *F. A. Gooch a E. A. Eddy*: Z. d. anorg. Chem. S 4114 (1908).
5. *Fresenius* 63 S. 456 (1923).

Polarografické stanovenie kyseliny p-aminosalicylovej

NOR · ŠARPYOVÁ

V rámci chemických a mikrobiologických prác ukázala sa u nás potreba zaoberať sa otázkou kvantitatívneho stanovenia kyseliny p-aminosalicylovej za najrozličnejších podmienok. Zpomiedzi mnohých analytických možností polarografické stanovenie sa nám osvedčilo do tej miery, že považujeme za potrebné opísať nami vypracovanú metódu. Je síce pravda, že fyzikálno-chemické analytické metódy, napr. kolorimetrické (Newhouse a Klyne, Rindi atď), či biologické (Lewis, Smith, Ponamalle, Erdei atď) sú značne spoľahlivé, nie sú však také rýchle ako nami vypracovaná polarografická metóda.

Na polarografických krivkách vzniká pravidelne ostré, tzv. kyslíkové maximum, ktorého vznik sa vysvetľuje takto:



Výška maxima závisí na množstve absorbovaného kyslíka v roztoku. Pri normálnych polarografických stanoveniach treba toto kyslíkové maximum odstrániť, lebo môže spôsobiť analytické chyby. Robí sa to prebublávaním indiferentného plynu, napr. CO₂, H₂, najlepší je dusík. Keď chceme len potlačiť kyslíkové maximum, stačia na to bielkoviny, alkaloidy, tylóza, vysoko molekulárne organické látky a koloidy.

Jednou z týchto látok je aj kyselina salicylová¹⁾ a to dáva predpoklad, že jej deriváty sa budú chovať podobne. Pokúsili sme sa teda zistiť, či aj kyselina p-aminosalicylová potlačuje kyslíkové maximum a či táto závislosť sa dá analyticky zužitkovať. Ukázalo sa, že náš predpoklad bol správny. Experimentálne sme zistili, že potlačenie kyslíkového maxima je úmerné koncentrácii kyseliny p-aminosalicylovej.

Polarografické stanovenie kyseliny p-aminosalicylovej sa robí vo vodnom roztoku KCl pri pH=6. Pri tomto sa určí najprv normálne kyslíkové maximum a potom sa pravidelne pridáva ur-