

STUDIE O STANOVENÍ VIZMUTU 8-HYDROXYCHINOLINEM

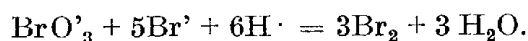
A. JÍLEK, M. KŘIVÁNEK

Vojenská technická akademie v Brně

Podle R. Berga lze vizmut stanovit 8-hydroxychinolinem dvojím způsobem. Při prvním způsobu se vizmut sráží v roztoku zředěné kyseliny sírové za přítomnosti jodidu draselného jako komplexní sloučenina $C_9H_7ON \cdot HBiJ_4$ [1]. Při druhém způsobu se vizmut sráží ve zředěné kyselině octové za přítomnosti vinanu a octanu sodného nebo ve vinanově-amoniakovém roztoku. Sraženina vysušená při 105—110° C má složení $Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$. Krystalová voda se vypudí teprve delším sušením při 130—140° C do konstantní váhy [2].

Má-li se provádět dělení Bi^{+++} od alkalických kovů a kovů žíravých zemin, je podle R. Berga výhodnější srážet Bi^{+++} v roztoku zředěné kyseliny octové za přítomnosti octanu sodného.

Postupuje se takto: k roztoku, jenž ve 100 ml obsahuje 50 mg vizmutu jako dusičnanu vizmutitého, přidají se 1—2 g kyseliny vinné, jež se zneutralisuje čpavkem nebo hydroxydem alkalického kovu na fenolftalein. Potom se přidá 5—10 ml 2 n kyseliny octové a 1—2 g octanu sodného. Roztok se zahřeje na 70° C, sráží se 2% alkoholovým nebo acetonovým roztokem hydroxychinolinu čili oxinu a pak se zahřeje do varu. Ssedlina se po usazení zfiltruje skleněným filtračním kelímkem G4, promyje horkou destilovanou vodou, vysuší při 105° C do konstantní váhy a zváží se $Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$. Suší-li se při 130° C, zváží se $Bi(C_9H_6ON)_3$. V ssedlině se Bi^{+++} stanoví též nepřímou oxymetricky: odfiltrovaná a promytá sraženina se rozpustí v 10—15% kyselině chlorovodíkové, jež obsahuje trochu kyseliny vinné, aby $BiCl_3$ nehydrolysoval. Odměrný roztok $KBrO_3$ obsahuje bromid draselný. V kyselém prostředí se z BrO_3' a Br' uvolní brom:



Hydroxychinolin se bromuje na 5,7-dibrom-8-hydroxychinolin. K bromování nespotřebovaný brom se převede po přidání 2 g jodidu draselného na jod, jenž se ztitruje odměrným roztokem thiosíranu sodného na maz škrobový. Koncentrace kyseliny chlorovodíkové při rozpouštění ssedliny nesmí však klesnout podle R. Berga pod 10%, aby nevznikla sraženina $C_9H_7ON \cdot HBiJ_4$.

Při srážení vizmutu hydroxychinolinem v kyselém vinanově-octovém pro-

středí nevadí přebytek srážedla. Nesmí však býti přítomny halogenidy, které by vytvářely sloučeniny typu $C_9H_7ON \cdot HBi$ (halogen)₄.

Při zkoušení vázkové Bergovy metody jsme zjistili, že srážení Bi^{III} v kyselém prostředí 8-hydroxychinolinem i při použití velkého nadbytku srážedla a při okyselení více než 5 ml 2 n kyseliny octové není kvantitativní. Ve filtrátu se sirovodíkem sráží zbylý vizmut jako Bi_2S_3 . Naproti tomu se lépe osvědčilo stanovení v prostředí vinanově-amoniakovém. Získané výsledky byly ve všech případech zcela uspokojivé. Vizmut se dal stanovit i v přítomnosti halogenidů a podařilo se více oddělování než uvádí R. Berg.

Stanovili jsme též meze pH, v nichž se Bi^{III} sráží kvantitativně.

Pokusná část

Základní roztok dusičnanu vizmutitého byl připraven rozpuštěním asi 4,64 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$, Merckova preparátu „pro analýsu“ v litru destilované vody, okyselené kyselinou dusičnou. Obsah Bi^{III} byl stanoven jednak srážením uhličitanem amonným a vyžiháním izolované ssedliny na Bi_2O_3 [3], jednak srážením kyselinou fosforečnou a fosforečnanem sodným v neutrálním prostředí jako $BiPO_4$ [4]. Takto se zjistilo, že ve 100 ml roztoku je 0,2020 g vizmutu. Jiný roztok použitý pro stanovení pH obsahoval 0,1948 g vizmutu ve 100 ml. K srážení Bi^{III} používali jsme 2% roztoku 8-hydroxychinolinu v 96% etylalkoholu.

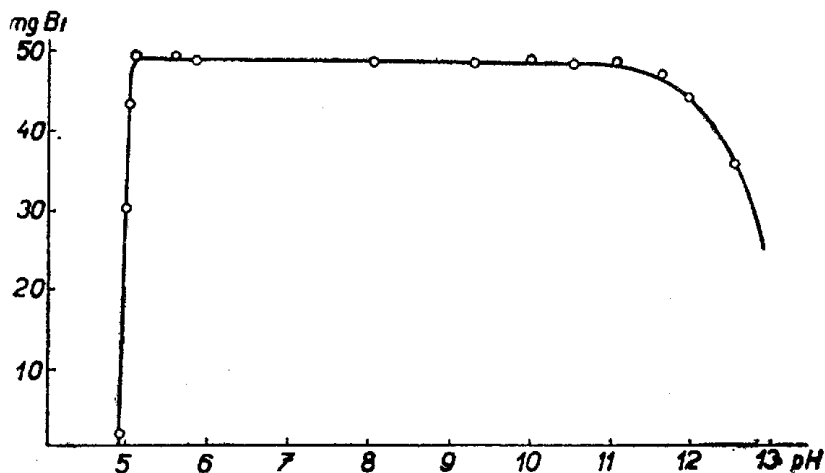


Diagram 1.

Vliv pH na kvantitativní srážení Bi 8-hydroxychinolinem. Na ose x jsou naneseny hodnoty pH, na ose y mg Bi .

koncentraci vodíkových iontů. Toho lze využít i při oddělování některých kationtů. Hidehiro Goto [5] zjistil, že srážení je kvantitativní při pH 4,8—10,5.

Přezkoušeli jsme tento údaj a našli jsme rozmezí pH 5,15—10,55. K měření jsme používali elektrody chinhydronové nebo skleněné. Vizmut jsme sráželi Bergovým způsobem, avšak po neutralisaci jsme k roztoku přidávali ještě trochu 2 n kyseliny octové při měření v kyselém prostředí nebo trochu 0,2 n hydroxydu alkalického kovu při měření v prostředí alkalickém. Sráženinou jsme odfiltrovali a filtrátu použili k měření pH. Sráženinou na filtru jsme pro-

Stanovení kovových kationtů 8-hydroxychinolinem ve všech případech značně závisí na

myli, rozpustili kvantitativně v 15% kyselině chlorovodíkové a pak stanovili Bi⁺⁺⁺ oxydimetricky. Filtráty jsme zkoušeli sirovodíkem na přítomnost Bi⁺⁺⁺. Výsledky uvádí tab. 1.

Tab. 1. Vliv pH na stanovení vizmutu 8-hydroxychinolinem. Roztok obsahoval vždy 0,0487 g vizmutu

pH	nalezeno Bi v g	chyba v g	pH	nalezeno Bi v g	chyba v g
4,88	0,0010	—0,0477	9,27	0,0487	±0,0000
4,97	0,0299	—0,0188	10,00	0,0489	+0,0002
5,03	0,0429	—0,0058	10,55	0,0488	+0,0001
5,15	0,0488	+0,0001	11,04	0,0483	—0,0004
5,65	0,0490	+0,0003	11,65	0,0475	—0,0012
5,84	0,0487	±0,0000	12,02	0,0449	—0,0038
8,05	0,0488	+0,0001	12,58	0,0356	—0,0131

Jak jsme již uvedli, nebylo stanovení podle Bergovy metody v prostředí vinanoctanově octovém vždy kvantitativní a ve filtrátu jsme velmi často sirovodíkem dokázali vizmut. Zkoušeli jsme proto stanovit vizmut v prostředí vinanově-amoniakovém a dosáhli jsme vždy výsledků velmi uspokojivých a nikdy jsme ve filtrátu nezjistili Bi⁺⁺⁺ sirovodíkem.

Při tom jsme postupovali podobně jako R. Berg. K dusičnanovému roztoku, obsahujícímu ve 100 ml asi 50 mg vizmutu, přidali jsme 2 g kyseliny vinné, 1 g octanu sodného a neutralisovali zředěným amoniakem (1 : 5) na bromthymolovou modř (6,0—7,6) nebo na kyselinu rosolovou (6,9—8,0), případně jsme přidali v mírném přebytku čpavek. Roztok jsme zahřáli na 70° C a sraželi asi 100% přebytkem 2% alkoholového roztoku oxinu; zahřáli jsme do varu a sraženinu po usazení jsme odfiltrovali skleněným filtračním kelímkem G4, nebo filtračním kelímkem porcelánovým. Promyli jsme nejprve vodou a to asi 100 ml 70—80° C teplou a sušili při 105° C do konstantní váhy na Bi(C₉H₆ON)₃·H₂O. Dosažené výsledky velmi přesně souhlasí s kontrolními stanoveními Bi⁺⁺⁺ jako Bi₂O₃ nebo BiPO₄ jak ukazuje tab. 2.

Tab. 2. Stanovení různých koncentrací vizmutu 8-hydroxychinolinem

poř. čís.	použito Bi v g	sraženina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g
1	0,1010	0,3182	0,1009	—0,0001
2	0,0505	0,1590	0,0504	—0,0001
3	0,0253	0,0792	0,0251	—0,0002
4	0,0101	0,0321	0,0102	+0,0001
5	0,0051	0,0160	0,0051	±0,0000
6	0,0010	0,0034	0,0011	+0,0001

Jak jsme již uvedli, získá se při sušení mezi 100—110° C sloučenina o složení $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a krystalová voda uniká teprve delším sušením při 130—140° C. Zatím co sušením sraženiny při 105° C lze rychle dosáhnouti konstantní váhy, klesá při 135° C váha sraženiny jen zvolna a teprve asi po 4 hod. se dosáhne konstantní váhy. Výsledky jsou pak vždy nižší, než odpovídá

Tab. 3. Sušení ssedliny hydroxychinolátu vizmutitého při 135° C

doba sušení při 135° C v hod.	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g
1	0,1575	0,0513	+0,0008	0,1574	0,0513	+0,0008	0,0621	0,0202	±0,0000
2	0,1552	0,0506	+0,0001	0,1550	0,0505	±0,0000	0,0606	0,0198	-0,0004
4	0,1537	0,0501	-0,0004	0,1534	0,0500	-0,0005	0,0594	0,0194	-0,0008
20	0,1538	0,0501	-0,0004	0,1534	0,0500	-0,0005	0,0593	0,0194	-0,0008

použitému množství vizmutu, jak ukazuje tab. 3. Je tedy vhodnější sušit sraženinu do konstantní váhy při 105° C.

Vizmut lze stanovit oxinem v prostředí vinanově-amoniakovém též v přítomnosti halogenidů. Toho lze využít ke kontrole promývání.

Z kationtů mohou být při stanovení Bi^{+++} přítomny alkalické kovy a kovy žíravých zemin. Kationty IV analytické skupiny se za těchto podmínek hydroxychinolinem nesrážejí, srážejí se však kysličníkem uhličitým, obsaženým v amoniaku, takže výsledky jsou pak vyšší. Odstraníme-li však z amoniaku kysličník uhličitý, dosáhneme výsledků zcela přesných. Ještě výhodněji se postupuje v přítomnosti uhličitánů tak, že izolovaná a promytá sraženina hydroxychinolátu vizmutitého se rozpustí v 10—15% kyselině solné, obsahující kyselinu vinnou k zabránění hydrolysy. Přidá se roztok bromičnanu, obsahující bromid draselný, v mírném přebytku. V kyselém prostředí z bromičnanu a bromidu vzniklý brom převádí oxin na dibromderivát. K bromování nepotřebovaný brom se převede přidáním jodidu draselného v jod, který se titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného na maz škrobový (1 ml 0,1 n roztoku odpovídá $\text{Bi}/120000$ g vizmutu). Jak bylo již uvedeno, nesmí koncentrace kyseliny chlorovodíkové při rozpouštění hydroxychinolátu vizmutitého klesnout pod 10%.

Takto lze oddělovat Bi^{+++} též od trojmocného arsenu, nikoliv však od pětímocného, neboť vizmut se arseničnanem sráží jako BiAsO_4 i v kyselém prostředí.

Zkoušeli jsme též dělení od čtyřmocného cínu. Výsledky však byly vždy o několik procent vyšší. Dá se však tímto způsobem dělit vizmut i od šestimocného wolframu (wolframanu). Kyselé roztoky, obsahující Bi^{III}, se sice po přidání wolframanu kalí vylučující se kyselinou wolframovou, avšak po přidání kyseliny vinné se sraženina opět rozpustí za vzniku komplexního aniontu. Kyselinu vinnou jsme přidávali v dvojnásobném množství, t. j. 4 g. Jinak se toto stanovení nijak neliší od stanovení čistých roztoků vizmutitých.

Také je možno dělit oxinem vizmut od čtyřmocného telluru, což je zvláště výhodné, neboť dělení vizmutu od telluru je úkolem dosti nesnadným. Stejně jako při dělení od wolframu přidáváme před srážením 4 g kyseliny vinné a sraženinu hydroxychinolátu vizmutitého promyjeme po filtraci nejprve asi 100 ml roztoku, jenž obsahuje 4 g vinanu sodného a 2 g dusičnanu amonného a teprve potom ještě 100 ml destilované vody 70—80° C teplé.

Přidáme-li k roztoku vizmutité soli seleničitan, vyloučí se sraženina seleničitanu vizmutitého, která se však přidávkem 2 g kyseliny vinné a 2 g chloridu amonného opět rozpustí, a nevyloučí se již ani po neutralisaci. Pak lze vizmut hydroxychinolinem srážet a dělit jej tak od čtyřmocného selenu.

Ve všech případech vykonali jsme řadu stanovení s roztoky, v nichž bylo použito různých poměrů soli vizmutité a soli ostatních prvků, od nichž byl vizmut oddělován. Vizmut byl stanoven vážkově.

Výsledky jsou shrnuty v tab. 4—7.

Tab. 4. Dělení trojmocného vizmutu oxinem od trojmocného arsenu

poř. čís.	použito Bi v g	použito As ^{III} v g	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g
1	0,0505	0,01	0,1589	0,0504	—0,0001
2	0,0505	0,05	0,1588	0,0504	—0,0001
3	0,0101	0,05	0,0317	0,0101	±0,0000
4	0,0051	0,05	0,0161	0,0051	±0,0000
5	0,0051	0,10	0,0161	0,0051	±0,0000

Tab. 5. Dělení trojmocného vizmutu oxinem od šestimocného wolframu

poř. čís.	použito Bi v g	použito W ^{VI} v g	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g
1	0,0505	0,01	0,1583	0,0502	—0,0003
2	0,0505	0,05	0,1598	0,0507	+0,0002
3	0,0101	0,05	0,0326	0,0103	+0,0002
4	0,0051	0,05	0,0164	0,0052	+0,0001
5	0,0051	0,10	0,0164	0,0052	+0,0001

Tab. 6. Dělení trojmocného vizmutu oxinem od čtyřmocného telluru

poř. čís.	použito Bi v g	použito Te ^{IV} v g	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g
1	0,0505	0,016	0,1590	0,0504	—0,0001
2	0,0505	0,04	0,1590	0,0504	—0,0001
3	0,0202	0,04	0,0636	0,0201	—0,0001
4	0,0051	0,04	0,0161	0,0051	±0,0000
5	0,0051	0,10	0,0158	0,0050	—0,0001

Tab. 7. Dělení trojmocného vizmutu oxinem od čtyřmocného selenu

poř. čís.	použito Bi v g	použito Se ^{IV} v g	ssedlina v g	vypočteno Bi v g	chyba v g
1	0,0505	0,01	0,1599	0,0507	+0,0002
2	0,0505	0,05	0,1600	0,0507	+0,0002
3	0,0101	0,05	0,0324	0,0104	+0,0001
4	0,0051	0,05	0,0161	0,0051	±0,0000
5	0,0051	0,10	0,0161	0,0051	±0,0000

Souhrn

Bylo studováno stanovení vizmutu 8-hydroxychinolinem v roztoku zředěné kyseliny octové s octanem sodným a v roztoku vinanově-amoniakovém. Stanovení v roztoku vinanově-amoniakovém je výhodnější, neboť v něm lze dělit vizmut od alkalických kovů, kovů žíravých zemin, As^{III}, W^{VI}, Te^{IV}, Se^{IV}. Halogenidy stanovení neruší. Ssedlina hydroxychinolátu se suší při 105° C a váží se Bi(C₉H₆ON)₃·H₂O. Vizmut se sráží kvantitativně 8-hydroxychinolinem mezi pH 5,15—10,55.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИСМУТА С ПРИМЕНЕНИЕМ 8-ОКСИХИНОЛИНА

А. ИИЛЕК, М. КРЖИВАНЕК
Военная Техническая Академия, Брно

Выводы

Авторы занимались определением висмута с применением 8-оксихинолина в растворе разбавленной уксусной кислоты с уксуснокислым натрием или виннокислого аммония. Определение в растворе виннокислого аммония является более выгодным, так как возможно в нем отделять висмут от щелочных металлов, А^{III}, W^{VI}, Те^{IV}, Se^{IV}. Галогениды определению не препятствуют. Осадок оксихинолата висмута высушивают при 105° и взвешивают Bi(C₉H₆ON)₃·H₂O. Висмут количественно осаждается 8-оксихинолином в промежутке pH 5,15—10,55.

Получено в редакции 30-го марта 1953 г.

BESTIMMUNG VON WISMUT MITTELS 8-HYDROXYCHINOLIN

A. JÍLEK, M. KŘIVÁNEK
Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Die Bestimmung von Wismut mittels 8-Hydroxychinolin wurde in einer mit Natriumazetat gepufferten essigsauerer verdünnten Lösung sowie in einer tartrathaltigen ammoniakalischen Lösung untersucht. Die Bestimmung in der zuletzt genannten Lösung ist vorteilhafter, da sie die Trennung von Wismut von den Alkalimetallen, von alkalischen Erden, As^{III}, W^{VI}, Te^{IV}, Se^{IV}, auch in der Gegenwart von Halogeniden ermöglicht. Der Niederschlag des Wismutoxychinolates wird bei 105° C getrocknet und als Bi(C₈H₆ON)₃ · H₂O gewogen. Der Bereich der quantitativen Fällung liegt zwischen pH 5,15—10,55.

In die Redaktion eingelangt den 30. III. 1953

LITERATURA

1. Berg R., Wurm O., Ber. 60, 1664 (1927).
Berg R., *Das o-Oxychinolin*, 1935, 17.
2. Berg R., Z. anal. Chem. 72, 177 (1927).
Berg R., *Das o-Oxychinolin*, 1935, 63.
3. Jílek A., Kofa, *Vázková analyza a elektroanalyza II*, Praha 1951, 163.
4. Jílek A., Kofa, *Vázková analyza a elektroanalyza II*, Praha 1951, 174.
5. Hidehiro Goto, Sci. Rep. Tohoku, Imp. Univ. Sec. I, 26, 391 (1937).

Došlo do redakcie 30. III. 1953