

K CHÉMII ŽELEZANOV (I) PRÍSPEVOK K ANALÝZE ŽELEZANOV

Z. VALTR, J. TOUŠEK, A. TOUŠKOVÁ

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pre správne vyhodnotenie výsledkov dosiahnutých pri preparácii K_2FeO_4 bolo potrebné prepracovať najprv metódy stanovenia železanov.

Pri analýze železanov sa spravidla využívajú oxydačné vlastnosti tejto látky. Vzhľadom na rýchly rozklad K_2FeO_4 v kyslom prostredí uskutočňuje sa oxydácia železanov v alkalických roztokoch. Z doterajších prác J. M. Schreyera, G. W. Thompsona a L. T. Ockermanna [1, 2] vyplýva, že na tento účel možno výhodne použiť alkalický roztok arzenitanu alebo chromitanu. Uvedené činidlá sa používajú v nadbytku. Autori vo svojej práci použili na spätnú titráciu arzenitanu jednak roztok alkalického bromičnanu, jednak roztok síranu ceričitého. Pri titrácii bromičnanom sa ako indikátor používa metyloranž a titruje sa zo zlatožltého do zelenožltého zafarbenia. Stanovenie treba robiť za horúca pri teplote 70—80 °C. Pre dosiahnutie reprodukovateľných výsledkov je potrebná značná zručnosť, pretože bod ekvivalencie nie je dostatočne ostrý. Titrácia síranom ceričitým prebieha za chladu. Indikátorom bodu ekvivalencie je v tomto prípade niekoľko kvapiek feroínu. Touto metódou nemožno však stanoviť vzorky už čiastočne rozložené, lebo potom prechod indikátora je veľmi neostrý. Pri stanovení K_2FeO_4 chromitanovou metódou sa oxydáciou vzniknutý dvojchróm draselný určuje síranom železnatým v kyslom prostredí za použitia bárnatej soli difenylamín-*p*-sulfónovej kyseliny ako indikátora. Metóda je vhodná aj pre malé množstvo železanov v roztokoch. Nevýhodou je, že oxydácia chromitanu je pomalá a tuhé vzorky sa často veľmi pomaly rozpúšťajú. Oxydácia arzenitanu železanom však prebieha väčšinou bez ťažkostí a veľmi rýchlo.

Preto sme sa snažili využiť túto skutočnosť a nájsť pre spätnú titráciu arzenitanu vhodné oxydačné činidlo, ktoré by nemalo spomínané nevýhody bromičnanu draselného a bolo ľahšie dostupné než síran ceričitý. Dobro sa osvedčil manganistan draselný, s ktorým sa pri čistých vzorkách dosiahli výsledky zhodné s chromitanovou metódou. Titrovalo sa za chladu v roztoku okyslenom kyselinou soľnou do ružového zafarbenia. Pretože oxydácia arzenitanu manganistanom sama osebe prebieha veľmi neochotne, na jej urýchlenie sa ako katalyzátor použili stopy jodidu a jodičnanu draselného.

Uvedené metódy dávajú spoľahlivé hodnoty len vtedy, ak je železan zbavený všetkých oxydačných prísad, ktoré spravidla bývajú prítomné v reakčnej zmesi pri príprave železanov. Ak vzorky obsahujú cudzie oxydačné látky, ktoré tak isto môžu oxydovať arzenitan, dosahujú sa analýzou vyššie výsledky.

Aby bolo možné analyzovať aj nečisté vzorky, za základ stanovenia sme použili rozklad železanov kyselinami:



Pri rozklade sa uvoľňuje kyslík, ktorého objem sa meria v plynomernej byrete. Z objemu redukovaného na normálne podmienky možno určiť percento K_2FeO_4 vo vzorke. Metóda je pomerne rýchla a pri stanovení čistých vzoriek dáva výsledky zhodné s chromitanovou metódou. Nedokonale vyčistené vzorky často obsahujú určité množstvo uhličitanu. Aby sa dosiahli správne hodnoty, treba uvoľnený kysličník uhličitý odstrániť z plynu absorpciou v roztoku hydroxydu draselného.

Výsledky dosiahnuté spätnou titráciou arzenitanu manganistanom a plynomernou metódou sú uvedené v tab. 1, kde sú porovnané s hodnotami získanými chromitanovou analýzou.

T a b u l k a 1

Vzorka	Chromitanová metóda	Titrácia arzenitanu manganistanom % K_2FeO_4	Plynomerná metóda
1	96,65	96,50	96,54
	96,68	96,75	96,66
2	95,16	95,12	95,02
	95,30	95,30	95,24
3	95,21	95,27	95,25
	95,47	95,33	95,26
4	82,09	82,64	82,10
	82,16	82,82	82,21
5	64,75	82,08	64,72
	64,89	82,24	64,84
6	36,44	44,82	35,55
	36,53	44,95	35,63

Pri vzorkách 1, 2 a 3 sa všetkými troma metódami získali rovnaké hodnoty. Vzorky boli čisté a neobsahovali cudzie oxydovadlá. Pri vzorke 4 sú výsledky chromitanovej a plynomernej analýzy zhodné, spätná titrácia manganistanom dáva výsledky oniečo vyššie. Vplyv nečistôt pri použití chromitanovej metódy je teda menší, lebo alkalický roztok chromitanu sa oxyduje omnoho horšie ako alkalický roztok arzenitanu. Vplyv nečistôt sa pri chromitanovej metóde prejavuje len pri vzorke 6, ktorá podľa plynomernej analýzy obsahovala iba 35,59% železanu.

Experimentálna časť

Použitie manganistanu na spätnú titráciu arzenitanu

Potrebné roztoky:

ca 0,1 N roztok manganistanu draselného;

ca 0,2 N roztok arzenitanu, pripravený podľa Schreyera, Ockermanna a Thompsona [2] rozpustením 4,95 g As_2O_3 v 200 ml 1 N-NaOH. Po rozpustení arzenitanu pridáme do roztoku 240 ml nasýteného roztoku hydroxydu sodného a faktor takto pripraveného roztoku stanovíme titráciou manganistanom draselným rovnakým spôsobom, ako sa stanovuje vlastná vzorka;

koncentrovaná kyselina soľná;

katalyzátor (0,12 g KJO_3 a 18 g KJ v jednom litri vody) [3];

roztok podľa Reinhardt—Zimmermanna [3].

Pre analýzu sa pipetuje 10 ml alkalického roztoku arzenitanu do 500 ml Erlenmeyerovej banky. Do tohto roztoku sa opatrne vsype ca 0,1 g K_2FeO_4 tak, aby sa železan nedostal na vlhké steny nádoby. Po rozpustení vzorky pridáme 30 ml vody a 15 ml koncentrovanej HCl . Len čo sa kvapalina vyjasní, zriedíme objem vodou na 250 ml, pridáme 10 ml roztoku podľa Reinhardt-Zimmermanna, 3—4 kvapky katalyzátora a titrujeme manganistanom do ružového zafarbenia. Pred stanovením je vhodné zistiť spotrebu manganistanu na slepý pokus. Obsah K_2FeO_4 v percentách zistíme zo známej spotreby roztokov a ich koncentrácií podľa vzorca

$$\% \text{K}_2\text{FeO}_4 = \frac{(10 \cdot n \cdot f \text{ AsO}_3' - \text{ml KMnO}_4 \cdot n \cdot f) \cdot \text{K}_2\text{FeO}_4}{3000 \cdot \text{váha vzorky}} \cdot 100$$

Plynomerná metóda

Rozklad sa robí v reakčnej nádobke kyselinou sírovou a uvoľnený kyslík sa meria v plynomernej byrete. Na analýzu navažujeme toľko vzorky, aby uvoľnený kyslík vyplnil takmer celú byretu. Treba teda jednu vzorku stanoviť orientačne a z dosiahnutého výsledku upraviť ostatné navažky.

Aparatúra sa skladá z reakčnej nádoby *R*, absorpčnej pipety *P* a plynomernej byrety *B*. Reakčná nádobka je uzavretá zátkou, ktorou prechádza byreta *A* a súčasne kapilára spájajúca reakčnú nádobku s absorpčnou pipetou a plynomernou byretou. Byreta a reakčná nádobka sú opatrené vodným plášťom. Uzatvárajúcou kvapalinou je voda. Na meranie sa v našom laboratóriu používala 10 ml byreta a navažky v medziach 0,08—0,15 g podľa čistoty vzorky.

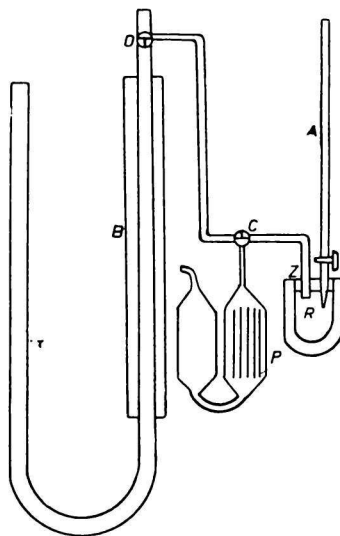
Pred meraním navážime do dokonale vysušenej nádobky potrebné množstvo K_2FeO_4 a do byrety dáme kyselinu sírovú zriedenú v pomere 1 : 5. Potom nádobku uzavrieme zátkou *Z*. Trojcestný kohút *C* je v polohe naznačenej na obr. 1, kohút *D* je otvorený. Po vytemperovaní a nastavení menisku kvapaliny na nulu sa kohút *D* uzavrie a do reakčnej nádoby sa pomaly pripúšťa kyselina sírová. Súčasne s klesaním hladiny kvapaliny v byrete znižujeme vyrovnávaciu trubicu *T*. Kyselinou sa naplní reakčná nádobka úplne. Potom pootočením kohúta *C* otvoríme prívod plynu k absorpčnej pipete. Absorpciu uskutočňujeme niekoľkokrát, až dve hodnoty po sebe odčítané sú súhlasné. Po ustálení teploty odčítame na byrete objem plynu, zistíme barometrický tlak a teplotu.

Objem plynu prepočítame na normálne podmienky podľa vzťahu

$$V_o = \frac{(p - p_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V \cdot T}{p_o \cdot T}$$

a percentá železanu určíme zo vzorca

$$\% \text{K}_2\text{FeO}_4 = A \cdot \frac{V_0}{\text{váha vzorky}},$$



Obr. 1. Schéma aparatury na plynomerné stanovenie K_2FeO_4 .

kde $A = 1,1788$.

Táto plynomerná metóda je jednoduchšia než spôsob podľa Scholdera [4] pre BaFeO_4 , pri ktorom sa používa prúd vysušeného CO_2 a absorpcia v azotometri. Tento spôsob sme poznali až po skončení našich pokusov.

Súhrn

Pre stanovenie železanov sa použili dve analytické metódy: spätná titrácia alkalického arzenitanu manganistanom a plynomerný spôsob stanovenia. Obidve metódy boli overené porovnaním výsledkov analýz s hodnotami dosiahnutými chromitanovou metódou [1].

Použitie manganistanu na spätnú titráciu arzenitanu je obmedzené len na čisté vzorky neobsahujúce oxydačnú prísadu. Plynomerná metóda dáva správne výsledky aj pri stanovení nečistých preparátov obsahujúcich cudzie oxydovadlá. Pri čistých vzorkách sa všetkými tromi metódami dosiahli zhodné výsledky.

К ХИМИИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ КИСЛОТЫ (I) ЗАМЕТКА К АНАЛИЗУ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ КИСЛОТЫ

З. ВАЛЬТР, Я. ТОУШЕК, А. ТОУШКОВА

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В работе описаны два аналитические способы для определения солей железной кислоты а то: способ обратной титрации щелочной соли мышьяковистой кислоты при помощи марганцовокислого калия и газообъемный способ определения. Оба способа были проверены сравнением результатов анализа со значениями, полученными при применении хромитового метода (реакцией с CrCl_3 в щелочном растворе [1]).

Применение марганцовокислого калия для обратной титрации соли мышьяковистой кислоты ограничено только на анализы чистых проб, не содержащих окисляющих примесей. Газообъемный способ дает правильные результаты и при анализах нечистых препаратов, содержащих посторонние окисляющие вещества. В чистых препаратах при применении всех трех методов были получены совпадающие результаты.

Поступило в редакцию 10. 4. 1956 г.

ZUR CHEMIE DER FERRATE (I) BEITRAG ZUR ANALYSE DER FERRATE

Z. VALTR, J. TOUŠEK, A. TOUŠKOVÁ

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es werden zwei analytische Methoden für die Bestimmung von Ferraten beschrieben: die Rücktitration des Alkaliarsenits mit Permanganat und das gasanalytische Bestimmungsverfahren. Beide Methoden wurden durch Vergleich der Analysenergebnisse mit den durch die Methode mit Chromit [1] gefundenen Werten beglaubigt.

Die Verwendung von Permanganat zur Rücktitration von Arsenit bleibt nur auf reine Muster beschränkt, die keine oxydierenden Zusätze enthalten. Die gasanalytische Methode gibt auch bei der Bestimmung unreiner Präparate richtige Ergebnisse, also auch bei Gegenwart fremder Oxydantien. Bei reinen Mustern wurden nach allen drei Methoden übereinstimmende Resultate erzielt.

In die Redaktion eingelangt den 10. 4. 1956

LITERATÚRA

1. Schreyer J. M., Thompson G. W., Ockermann L. T., Anal. Chem. 22, 1426—1427 (1950).
2. Schreyer J. M., Thompson G. W., Ockermann L. T., Anal. Chem. 22, 691 (1950).
3. Tomiček O., *Kvantitativní analyza*, II. vyd., Praha 1950, 167—172.
4. Scholder R. M., Bunsen H., Kindervater F., Zeis W., Z. anorg. allgem. Chem. 282, 277 (1955).

Došlo do redakcie 10. 4. 1956