

KOMPLEXOMETRICKÉ STANOVENIE SÍRANOV

I. ODLER, J. GEBAUER

Technický a skúšobný ústav stavebný v Bratislave

Prevažná väčšina dosiaľ navrhnutých komplexometrických metód na stanovenie síranov je založená na zrážaní síranov nadbytkom chloridu bárnateho a na komplexometrickom stanovení nadbytku bárya. Ako indikátor sa použila eriochrómčereň T [1—11], ftaleínkomplexon [12], naftolftaleín [13] alebo kalceín [14]. Takisto sa navrhla priama titrácia síranov roztokom chloridu bárnateho, pričom ako indikátor sa použila eriochrómčereň T v prítomnosti komplexonátu horečnatého [15] alebo alizarínová červeň S [16—17]. Napokon sa navrhlo rozpustenie vyvráždeneho síranu bárnateho v nadbytku amoniakálneho komplexonu a stanovenie jeho nadbytku horečnatou soľou na eriochrómčereň T [18—21].

Vzhľadom na niektoré nevýhody, s ktorými sa pri použití bárya ako zrážadla stretávame (pomalá tvorba zrazeniny síranu bárnateho, jej zlá filtrovateľnosť, pomerne zlý farebný prechod indikátorov pri komplexometrickom stanovení bárya), pokúsili sme sa nahradiť báryum vhodnejším zrážadlom. Voľba padla na olovnatý ión, ktorý sa dá komplexometricky veľmi dobre stanovovať na xylénovú oranž [22].

Na zrážanie síranov použili dusičnan olovnatý F. Kenny [23] a N. Iritani [24]. Prvý stanovoval nadbytok olova titračne chrómanom draselným na siloxén ako indikátor, kým druhý použil komplexometrické stanovenie na xylénovú oranž. K. F. Sporek [25] rozpúšťal vyvráždenej a odfiltrovaný síran olovnatý v komplexone III a nadbytok komplexonu stanovoval zinkom na eriochrómčereň T. Treba ešte pripomenúť, že tvorba a rozpúšťanie zrazeniny síranu olovnateho sa v poslednom čase využili aj na stanovenie olova [26, 27].

V našich pokusoch sme sírany stanovovali dvoma spôsobmi: v prvom prípade sme stanovovali olovo, prítomné v zrazenine síranu olovnateho po jej rozpustení v roztoku octanu amónneho. Pri druhom spôsobe sa stanovoval nadbytok olova po vyvrážaní síranov známym nadbytkom octanu olovnateho.

Experimentálna časť

Použitie chemikálie

0,02 M síran sodný;

0,02 M octan olovnatý;

0,02 M etyléndiamín—tetraoctan sodný (chelaton III);

xylénová oranž (0,1 % roztok).

Látky sa pripravili obvyklým spôsobom z chemikálií čistoty p. a. Podobne ostatné použité chemikálie boli čistoty p. a.

Podmienky kvantitatívneho zrážania a filtrácie síranu olovnatého

Rozpustnosť a charakter zrazeniny síranu olovnatého možno priaznivo ovplyvniť prítomnosťou alkoholu. Prítomnosť metylalkoholu, etylalkoholu alebo propylalkoholu podstatne znižuje rozpustnosť síranu olovnatého a spôsobuje dobrú filtrovateľnosť zrazeniny.

Pri našich pokusoch, v ktorých sme používali metanol, zistili sme nasledujúce:

Na dosiahnutie kvantitatívneho vyžrážania je nevyhnutné pridávať 20—50 % metanolu vtedy, ak sa tento pridáva pred zražením síranov octanom olovnatým. Ak sa metanol dá až po pridaní zrážadla, na tvorbu dobre filtrovateľnej zrazeniny a na kvantitatívne vyžrážanie síranov stačí už 5—10 % metanolu.

Pri štúdiu podmienok filtrácie sme zistili, že takto vytvorenú zrazeninu síranu olovnatého možno filtrovať ihneď po zrážaní a že zrážať možno za studena. Na filtráciu je potrebné použiť filter s modrou páskou. Ak sa upotrebí redší filter (biela páska), výsledky sú asi o 5 % nižšie. Rovnako sa získajú mierne nižšie výsledky (5—10 %), ak sa nadbytok olova stanovuje bez oddelenia vyžrážaného síranu olovnatého.

Postup stanovenia síranov

a) Priamy spôsob

50 ml mierne kyslého roztoku obsahujúceho 2—20 mg síranov sa zrážalo nadbytkom octanu olovnatého. Po pridaní 10 ml metanolu sa vzniknutá zrazenina oddelila od roztoku a izolovaný síran olovnatý sa rozpustil v 50 ml 10 % octanu amónneho. Do takto získaného roztoku sa pridal roztok xylénovej oranže a titrovalo sa 0,02 M komplexonom, kým fialové sfarbenie prešlo do žltá. Zistené výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Stanovenie síranov priamym spôsobom

SO ₄ ²⁺ pridané v mg	SO ₄ ²⁺ zistené v mg			
	a		b	
	mg	chyba v %	mg	chyba v %
2,0	2,0	0,0	2,0	0,0
2,0	1,9	—5,0	1,9	—5,0
2,0	2,1	+5,0	1,9	—5,0
6,0	6,0	0,0	6,1	+1,7
6,0	6,0	0,0	5,7	—5,0
6,0	6,1	+1,7	5,7	—5,0
10,0	10,0	0,0	10,0	0,0
10,0	10,2	+2,0	9,8	—2,0
10,0	10,0	0,0	9,8	—2,0
20,0	20,1	+0,5	19,7	—1,5
20,0	19,8	—1,0	19,6	—2,0
20,0	19,9	—0,5	19,7	—1,5

a — Zrazenina sa izolovala filtráciou cez papierový filter.

b — Zrazenina sa izolovala centrifugáciou.

Za účelom izolácie síranu olovnatého sa skúšali dva spôsoby, a to filtrácia cez papierový filter a centrifugácia. Premytý filter sa priamo položil do roztoku octanu amónneho. Ako najvhodnejší sa ukázal prvý spôsob.

b) Nepriamy spôsob

Mierne kyslý roztok (pH 4—5) obsahujúci 4—20 mg SO_4^{2+} sa zrážal 20 ml 0,02 M octanu olovnatého, filtroval sa a vo filtráte sa olovo opäť stanovovalo komplexometricky na xylénovú oranž za prítomnosti urotropínu. Zistené výsledky znázorňuje tab. 2.

Tabuľka 2
Stanovenie síranov nepriamym spôsobom

SO_4^{2-} pridané v mg	SO_4^{2-} zistené v mg	Chyba v %
4,0	4,2	5,0
4,0	4,0	0,0
4,0	3,9	-2,5
8,0	8,0	0,0
8,0	7,8	-2,5
8,0	8,2	+2,5
12,0	12,0	0,0
12,0	12,0	0,0
12,0	12,4	+3,3
16,0	16,6	+3,7
16,0	16,4	+2,5
16,0	16,4	+2,5
20,0	20,3	+1,5
20,0	20,3	+1,5
20,0	20,0	0,0

Stanovenie síranov vo vodách

Našu metódu sme použili pri stanovení síranov vo vodách.

Pracovný postup

100 ml skúšanej vody sa okyslí niekoľkými kvapkami koncentrovanej kyseliny octovej a zráža sa 20 ml 0,02 M octanu olovnatého. Potom sa pridá 6 ml metylalkoholu, filtruje

Tabuľka 3
Stanovenie síranov vo vodách

SO_4^{2-} vážkove v mg/l	SO_4^{2-} titračne v mg/l	Rozdiel v %
245	242	-1,22
118	112	-4,25
31	29	-6,45
154	156	+1,30
56	56	0,0
166	160	-3,61
348	336	-3,45
110	114	+3,64
390	380	-2,57

sa a vo filtráte sa stanovuje olovo komplexometricky za prítomnosti urotropínu na xylénovú oranž.

V tab. 3 sú porovnané výsledky titračného a vážkového stanovenia síranov vo vodách (ako BaSO_4).

Vplyv rušivých látok

Z aniónov sme zistili rušivý vplyv chloridov. Ak sú prítomné vo veľkom nadbytku (nad 500 mg), získajú sa výsledky nižšie, než odpovedá skutočnému obsahu síranov. Ak sú prítomné anióny, ktoré sa zrážajú olovom súčasne so síranmi (F^- , J^- , oxaláty, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-}), zistený výsledok nepriameho stanovenia predstavuje súčet týchto iónov. Pri priamom spôsobe stanovenia je to tak iba vtedy, ak sa vzniknutá zrazenina olovnatej soli aniónu takisto rozpúšťa v octane amónnom (fluoridy, bromidy, jodidy, oxaláty).

Z katiónov môže rušivo pôsobiť Ca^{2+} v koncentráciách nad 800 mg/l, pretože v takomto prípade sa už vylučuje v alkoholickom prostredí ako CaSO_4 .

Pri nepriamom spôsobe stanovenia treba brať ďalej do úvahy, že na xylénovú oranž sa komplexometricky titrujú niektoré ďalšie katióny (Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} a i.). Ak sú prítomné, treba pri nepriamom spôsobe stanovenia odpočítať od spotreby komplexonu, zistenej pri stanovení nadbytku olova, to množstvo komplexonu, ktoré odpovedá ich obsahu vo vzorke.

Záver

Navrhnutá metóda má oproti metódam používajúcim na zrážanie báryum výhodu v tom, že zrážanie možno robiť za studena, zrazeninu možno ihneď filtrovať a zrazenina je i za týchto podmienok veľmi dobre filtrovateľná. Výborný farebný prechod indikátora dáva predpoklad vysokej presnosti metódy. Stanovenie možno vykonať za 20—30 minút. Metódu sme úspešne použili na stanovenie síranov vo vodách.

Súhrn

Opisuje sa metóda na stanovenie síranov dvoma spôsobmi: v prvom prípade sa sírany zrážajú ako síran olovnatý, pričom obsah olova v zrazenine sa po rozpustení v octane amónnom stanoví komplexometricky na xylénovú oranž. Pri druhom spôsobe sa stanovuje nadbytok olova po oddelení síranu olovnateho komplexometricky na xylénovú oranž.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

И. ОДЛЕР, Ю. ГЕБАУЭР

Технический и испытательный строительный институт в Братиславе

Выводы

Описан метод определения сульфатов, которые осаждаются в виде сульфата свинца и содержание свинца в осадке определится после растворения в уксуснокислом аммонии комплексометрически применяя оранжевый ксилола. В другом способе избыток свинца определяется после отделения сернокислого свинца комплексометрически при применении оранжевого ксилола в виде индикатора.

Поступило в редакцию 23. 5. 1960 г.

KOMPLEXOMETRISCHE BESTIMMUNG VON SULFATEN

I. ODLER, J. GEBAUER

Technisches Prüfungsinstitut für das Bauwesen in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben eine Methode der Bestimmung von Sulfaten, welche darin besteht, dass diese als Bleisulfat ausgefällt werden, worauf der Bleigehalt im Niederschlag nach Auflösen in Ammoniumazetat komplexometrisch gegen Xylenorange als Indikator bestimmt wird. Bei einem anderen Verfahren wird der Überschuss an Blei nach Abtrennung des Bleisulfats komplexometrisch gegen Xylenorange als Indikator bestimmt.

In die Redaktion eingelangt den 23. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Belcher R., Gibbson D., West T. S., Chem. Ind. (London) 1954, 850. — 2. Bond R. D., Chem. Ind. (London) 1955, 941. — 3. Wänninen E., Suomen Kemistilehti, B 29, 184 (1956); ref. Z. anal. Chem. 157, 370 (1957). — 4. Gwilt J. R., Chem. Ind. (London) 1954, 309. — 5. Hol J., Chem. Weekblad 50, 21 (1954); ref. Z. anal. Chem. 143, 205 (1954). — 6. Légrady L., Fusti Molnar S., Magyar Kém. Folyóirat 64, 29 (1958). — 7. Manns T. J., Rschovský M. J., Certá A. J., Anal. Chem. 24, 908 (1952). — 8. Riva B., Ann. chim. (Rome) 17, 233 (1957). — 9. Sijderius R., Anal. Chim. Acta 11, 28 (1954). — 10. Wilber G., Hunt J., J. Am. Water Works Assoc. 45, 535 (1953). — 11. Wilson H. N., Pearson R. M., Fitzgerald D. M., J. Appl. Chem. 4, 488 (1954). — 12. Anderegg G., Flascha H., Sallmann R., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta 37, 113 (1954). — 13. Casini A., Ann. chim. 46, 697 (1956); ref. Z. anal. Chem. 156, 447 (1957). — 14. Effenberger M., Chem. listy 52, 1501 (1958). — 15. Bakács — Polgár E., Magyar Kém. Folyóirat 61, 48 (1955). — 16. Fritz J. S., Freeland M. Q., Anal. Chem. 26, 1593 (1954). — 17. Freeland M. Q., Fritz J. S., US Atomic Energy Comm. ISC-667, 1—32 (1956); ref. CA 52, 5637 (1957). — 18. Belcher R., Gibbons D., West T. S., Chem. Ind. (London) 1954, 80. — 19. Belcher R., Gibbons D., West T. S., Chem. Ind. (London) 1954, 127. — 20. Kainzner A., Zement-Kalk-Gips 10, 281 (1957). — 21. Rumlert F., Herbolheiner R., Wolf G., Z. anal. Chem. 116, 23 (1959). — 22. Körbl J., Příbyl R., Emr A., Chem. listy 50, 1440 (1956). — 23. Kenny F., Kurtz R. B., Beck I., Lukosevicins I., Anal. Chem. 29, 543 (1957). — 24. Iritani N., Tanaka T., Japan Analyst 9, 1 (1960). — 25. Sporek K. F., Anal. Chem. 30, 1032 (1958). — 26. Karolev N. A., Kojčev S. V., Zavodskaja lab. 25, 546 (1959). — 27. Budewski O., Zavodskaja lab. 26, 50 (1960).

Do redakcie došlo 23. 5. 1960

Adresa autorov:

Inž. Ivan Odler, prom. chemik Juraj Gebauer, Bratislava, Lamačská 8, Technický a skúšobný ústav stavebný.