

KOMPLEXONOMETRICKÉ STANOVENIE VÁPNIKA A HORČÍKA VO VÁPENCOCH

KRISTÍNA IZÁKOVÁ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Pri analýzách vápencov si okrem stanovenia kyseliny kremičitej najviac času vyžaduje gravimetrické stanovenie vápnika a horčíka. Preto v poslednom čase sa tento klasický spôsob stanovenia vápnika a horčíka nahradzuje oveľa rýchlejšou komplexonometrickou metódou.

Pri komplexonometrickom stanovení vápnika a horčíka vo vápencoch možno vychádzať jednak z filtrátu po kyseline kremičitej, jednak z filtrátu po seskvioxydoch.

V literatúre sú uvedené metódy [1, 2], podľa ktorých sa vápnik stanoví komplexonometricky vo filtráte po kyseline kremičitej v prítomnosti seskvioxydov. Tieto metódy nedávajú vždy presné výsledky. Vylúčené hydroxydy pôsobia rušivo pre svoje adsorpčné vlastnosti, zvlášť pri vyššom obsahu; najmä vylúčený $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ruší aj tým, že ovplyvňuje farebný prechod murexidu.

Vápnik možno komplexonometricky stanoviť v prítomnosti seskvioxydov za použitia trietanolamínu, v ktorom Přibil [3] objavil vhodnú komplexotvornú látku na maskovanie železa, hliníka a malých množstiev mangánu.

Z metód uvedených v literatúre, ktorými sa určuje vápnik vo filtráte po seskvioxydoch, uvádzame niektoré:

Bannewitz a Kenner [4] stanovujú vápnik nepriamo po vylúčení CaC_2O_4 titráciou horčíka vo filtráte.

Haböck [5] určuje vápnik v objeme 100 ml po pridaní 25 ml 20 % NaOH; farebný prechod murexidu nie je dosť jasný, preto odporúča sledovať prechod v zelenom svetle.

Jordan a Robinson [6] titrujú 20 ml filtrátu po seskvioxydoch po pridaní 2 ml 4 N-NaOH na murexid. Pri vyššom obsahu amónnych solí je uvedené množstvo NaOH nepostačujúce a farebný prechod murexidu nie je dostatočne ostrý.

Pri komplexonometrickom stanovení vápnika vo filtráte po seskvioxydoch rušia titráciu v roztoku prítomné amónne soli, ktorých je väčšie množstvo najmä pri dvojnásobnom zrážaní seskvioxydov. Amónne soli spôsobujú nejasný, pozvoľný prechod indikátora a tým znepresňujú výsledky.

Komplexonometricky sa stanoví vápnik na murexid v roztoku neobsahujúcom amónne soli obvykle v objeme 100—150 ml za pridaní 3—4 ml 1N-NaOH a za maximálnej koncentrácie 0,5 g Ca na 1000 ml.

Ak stanovujeme vápnik v prítomnosti amónnych solí, treba zvýšiť prídavok hydroxydu sodného. Vyšší obsah amónnych solí vyžaduje väčší prídavok

NaOH, aby sa dosiahlo $\text{pH} = 12$. Preto volíme taký postup, že do roztoku, v ktorom stanovujeme vápnik, pridávame rôzne množstvo NaOH podľa obsahu amónnych solí.

Pri nižšom obsahu vápnika po pridaní NaOH do $\text{pH} = 12$ titrujeme v objeme 50 ml.

Pri vyššom obsahu vápnika (vápence, vápna, vápenné hydráty) pridávame NaOH vo dvoch častiach. Najskôr pridávame časť NaOH, kým sa netvorí trvalý zákal. Na to spotrebujeme rôzne množstvo NaOH podľa obsahu amónnych solí v roztoku. Potom vopred pridáme odrazu väčšiu časť roztoku komplexonu III a ďalší NaOH, až kým sa nezvýši alkalita roztoku na $\text{pH} = 12$. Tým sa zabráni vyzrážaniu vápnika a z väčšej časti prípadne aj tvorbe uhličitanu vápenatého, pretože väčšina vápnika sa nachádza vo forme komplexonátu. Titrujeme v objeme 50 ml, keď je farebný prechod murexidu dostatočne ostrý, čím sa výsledky spresnia.

Pri stanovení $\text{CaO} + \text{MgO}$ pridávame namiesto tlmivého roztoku len amoniak, keďže je prítomné dostatočné množstvo amónnych solí.

Experimentálna časť

Chemikálie

1. *Odmerný 0,1 M a 0,05 M roztok komplexonu III*: 37,21 g a 18,605 g dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej rozpustíme v 1000 ml vody. Pri analyticky čistom preparáte sa získa roztok o presnej normalite. Niekedy komplexon III obsahuje isté množstvo vlhkosti, ktoré sa ťažko odstraňuje sušením. Preto sme kontrolovali hodnotu roztoku odmerným 0,05 M roztokom chloridu horečnatého alebo síranu zinočnatého.

2. *Odmerný 0,05 M roztok chloridu vápenatého*: 5,0045 g zrážaného uhličitanu vápenatého rozpustíme v najmenšom množstve kyseliny chlorovodíkovej. Roztok povaríme, zriedime, zneutralizujeme NaOH a doplníme na 1000 ml. Titer sa stanoví titráciou 0,05 M roztokom komplexonu III.

3. *Odmerný 0,05 M roztok chloridu horečnatého*: Rozpustíme také váhové množstvo preparátu MgO (Merck p. a.), ktoré odpovedá 2,016 g MgO vyžihaného do konštantnej váhy. Na rozpustenie použijeme najmenšie množstvo kyseliny chlorovodíkovej, povaríme, prípadne nadbytok kyseliny chlorovodíkovej odparíme, zriedime, neutralizujeme NaOH a doplníme na 1000 ml. Titer stanovíme titráciou 0,05 M roztokom komplexonu III.

4. *Indikátory murexid a eriochrómčern T*: Používajú sa v tuhej zmesi s chloridom sodným (1 g indikátora : 100 g NaCl). Jemne rozotretá zmes sa prechováva v prachovnici z hnedého skla [7].

5. *Tlmivý roztok*: 54 g chloridu amónneho + 350 ml 25 % amoniaku sa doplní destilovanou vodou na 1000 ml.

6. *20 % a 5 % roztok hydroxydu sodného*.

7. *Amoniak*.

8. *Kyselina chlorovodíková*.

Odmerné roztoky sa pripravujú z najčistejších chemikálií p. a. Na prípravu roztokov sa používa redestilovaná prevarená voda, neobsahujúca CO_2 .

Pracovný postup

Navážime 1 g vápenca (0,5 g vápna alebo vápenného hydrátu). SiO_2 + nerozložiteľný podiel a R_2O_3 odstránime obvyklým analytickým postupom (pri rozpustení cdparku použijeme asi 10 ml HCl 1 l; pri zrážaní seskvioxydov treba použiť čo najmenejšie množstvo indikátora metylčervene). Na premývanie seskvioxydov sa použije 1 % NH_4NO_3 v prevarenej vode. Filtrát po seskvioxydoch doplníme destilovanou vodou na 500 ml. Z filtrátu použijeme 50 ml na titráciu CaO na murexid a 50 ml na titráciu $\text{CaO} + \text{MgO}$ na eriochrómčern T.

Stanovenie kysličníka vápenatého

K 50 ml filtrátu po R_2O_3 , ktorý má pH maximálne 7,5, pridáme za miešania 20 % roztok NaOH , kým sa netvorí trvalý zákal, prípadne kým sa neutvorí len veľmi slabý zákal. Potom pridáme odrazu viac ako polovicu množstva 0,05 M roztoku komplexonu III, potrebného pre titráciu vápnika, t. j. asi 12 ml. Nato pridáme ďalšie množstvo 20 % NaOH (asi 0,5—3 ml), až dosiahneme pH asi 12 (indikátorový papierik) a murexid do zreteľne červeného sfarbenia (0,01—0,02 g). Ihneď titrujeme 0,05 M roztokom komplexonu

Tab. I. Stanovenie vápnika v prítomnosti amónnych solí komplexonometrickou titráciou

50 ml obsahuje mg		prísada amónnych solí	nájdené mg CaO	rozdiel	ca ml 20 % NaOH
CaO	MgO				
56,08		0,5 g NH_4Cl 1,0 g NH_4NO_3	56,03	—0,05	5
			56,10	+0,02	
			56,14	+0,06	
			56,05	—0,03	
			56,05	—0,03	
55,80	7,22		55,77	—0,03	
			55,82	+0,02	
			55,86	+0,06	
			55,74	—0,06	
			55,74	—0,06	
29,23		1,0 g NH_4Cl 1,5 g NH_4NO_3	29,29	+0,06	9
			29,20	—0,03	
			29,31	+0,08	
			29,23	0,00	
			29,23	0,00	
55,80	10,44		55,77	—0,03	
			55,74	—0,06	
			55,83	+0,03	
			55,75	—0,05	
			55,75	—0,05	
52,42		2,0 g NH_4Cl 3,0 g NH_4NO_3	52,36	—0,06	19
			52,56	+0,14	
			52,33	—0,09	
			52,44	+0,02	
			52,51	+0,09	

III z červenej farby do modrofialovej, až sa táto viacnej nemení. Výhodné je porovnávať farbu titrovaného roztoku so stitrovaným predchádzajúcim roztokom, ktorý obsahuje malý nadbytok (niekoľko kvapiek) komplexonu. Urobili sme predbežné pokusy s čistým roztokom CaCl_2 v prítomnosti rôzneho množstva amónnych solí. Tieto sme volili približne v takom pomere, ako sa nachádzajú vo filtráte po seskvioxydoch. Výsledky uvádzame v tab. 1.

Stanovenie kyslíčnika vápenatého a kyslíčnika horečnatého

50 ml filtrátu po R_2O_3 zriedime na 150 ml. Keďže je prítomné dostatočné množstvo amónnych solí, pridávame namiesto tlmivého roztoku len 5—6 ml NH_3 1 : 1, aby sa dosiahlo pH asi 10, a titrujeme 0,05 M roztokom komplexonu. Vopred pridáme množstvo komplexonu, ktoré sme spotrebovali pri titrácii CaO na murexid, potom eriochrómčeriň, až vznikne zreteľne vínovočervené zafarbenie, a titrujeme do modrej farby bez fialového odtieňa.

V prítomnosti nepatrných množstiev horčíka, alebo ak je prítomný sám vápnik, farebný prechod pri titrácii na eriochrómčeriň T nie je dosť ostrý. V tomto prípade treba pridať toľko horčíka, aby pomer medzi Ca a Mg bol asi 20 : 1 [8]. V našom prípade stačí prídavok 2 ml 0,05 M roztoku MgCl_2 . Toto pridané množstvo sa berie do úvahy pri výpočte.

Z rozdielu obidvoch titrácií dostaneme počet ml 0,05 M roztoku komplexonu, odpovedajúci obsahu MgO:

1 ml 0,05 M roztoku komplexonu III odpovedá 0,002804 g CaO,

1 ml 0,05 M roztoku komplexonu III odpovedá 0,002016 g MgO.

V tab. 2 sú uvedené výsledky komplexonometrického stanovenia vápnika a horčíka vo vápencoch podľa uvedeného pracovného postupu.

Ako vyplýva z porovnania výsledkov gravimetrických a komplexonometrických stanovení, výsledky sú veľmi dobré a väčšinou sa pohybujú v medziach bežných analytických chýb. Pri komplexonometrickom stanovení vápnika vychádzajú pre CaO prevažne nižšie hodnoty než pri gravimetrickom stanovení. Možno to vysvetliť tým, že šťavelan vápenatý sa nedá celkom vyžiháť na CaO a zbaviť posledných zvyškov CO_2 .

Tabuľka 2

označenie vzorky	CaO v %		rozdiel v %	MgO v %		rozdiel v %
	gravimetricky	komplexonometricky		gravimetricky	komplexonometricky	
V ₁	55,45	55,24	—0,21	0,36	0,38	+ 0,02
V ₂	49,51	49,27	—0,24	5,67	5,89	+ 0,22
V ₃	55,18	55,43	+ 0,25	0,43	0,40	—0,03
V ₄	55,63	55,34	—0,29	0,43	0,39	—0,04
V ₅	54,80	54,76	—0,04	1,80	1,65	—0,15
V ₆	53,99	54,05	+ 0,06	0,68	0,69	+ 0,01
V ₇	52,10	52,05	—0,05	2,06	2,30	+ 0,24
V ₈	54,73	54,57	—0,16	0,78	0,66	—0,12
V ₉	52,37	52,21	—0,16	1,73	1,67	—0,06
V ₁₀	55,51	55,27	—0,24	1,80	1,53	—0,27
V ₁₁	52,11	52,08	—0,03	1,84	2,03	+ 0,17
V ₁₂	54,87	54,62	—0,25	0,70	0,63	—0,03
V ₁₃	52,22	52,35	+ 0,13	2,02	2,01	—0,01
V ₁₄	54,71	54,71	—0,00	0,74	0,49	—0,25
V ₁₅	45,67	45,55	—0,12	8,78	8,77	—0,01

Na gravimetrické stanovenie vápnika sa obvykle používa 100—200 ml z 500 ml celkového filtrátu po seskvioxydoch. Z toho sa dostane maximálne 0,112—0,224 g CaO. Toto množstvo sa dá jednak ťažko vyžíhať na CaO neobsahujúci CO₂, jednak pri chladnutí v exsikátore, hoci i pri rýchlom vážení, príberá čiastočne vlhkosť zo vzduchu. Preto väčšie množstvo CaC₂O₄ je účelne vyžíhať pri 450—500 °C na CaCO₃ a menšie množstvo vyžíhať na CaO [9]. (Z toho istého dôvodu sme používali na gravimetrické stanovenie CaO 50 ml z 500 ml filtrátu po R₂O₃.)

Tabuľka 3

dané mg CaO	gravi- metricky	rozdiel mg CaO	komplexo- nometricky	komplexo- nometricky	rozdiel mg CaO
151,5	153,1	+ 1,6	151,3*	151,5	0,0
	152,7	+ 1,2	151,1*	151,3	—0,2
	153,0	+ 1,5	151,3*	151,3	—0,2
	153,2	+ 1,7	151,3*	151,7	+ 0,2
57,59	57,7	+ 0,11		57,65	+ 0,06
	57,7	+ 0,11		57,54	—0,05
	57,8	+ 0,21		57,59	0,00
	57,8	+ 0,21		57,62	+ 0,03
	57,9	+ 0,31		57,54	—0,05
	57,7	+ 0,11		57,65	+ 0,06

Uvedený úsudok sme si overili stanovením vápnika zrážaním ako CaC₂O₄ z roztokov pripravených rozpustením CaCl₂ p. a. Po filtrácii vyžíhali sme CaC₂O₄ na CaO v elektrickej peči pri 1000 °C do konštantnej váhy. Výsledky sú v tab. 3.

Pri gravimetrickom stanovení CaO vychádzajú vyššie hodnoty pre CaO zvlášť pri vyššom navažku (151,5 g CaO). Hodnoty komplexonometricky stanoveného CaO sú len málo rozdielne od daného množstva CaO. Hodnotu CaO stanoveného gravimetricky sme kontrolovali po rozpustení vyžíhaného CaO v zriedenej kyseline chlorovodíkovej komplexonometricky (označenie hviezdíčkou). Vychádzajú nižšie hodnoty, ktoré sa málo líšia a odpovedajú hodnotám stanoveným priamo komplexonometricky. Pri menších navažkách (57 mg CaO) sa hodnoty CaO stanoveného gravimetricky a komplexonometricky viacej blížia. Z uvedeného vyplýva, že komplexonometrické stanovenie CaO je presnejšie než gravimetrické.

Súhrn

Bola opísaná upravená metóda na komplexonometrické stanovenie vápnika a horčíka v prítomnosti amónnych solí pri nižšom obsahu horčíka.

Pri vyššom obsahu vápnika sa vopred pridáva časť roztoku hydroxydu sodného a po pridaní väčšej časti roztoku komplexonu III sa upraví alkalita roztoku na pH 12 pridaním ďalšieho množstva hydroxydu sodného. Titruje sa v menšom objeme, keď je farebný prechod indikátora dostatočne ostrý.

Pri titrácii CaO + MgO sa namiesto tlmivého roztoku pridáva len amoniak.

Touto metódou možno stanoviť vápnik pri nižšom obsahu horčíka do 10 % MgO. Metóda je vhodná pre vápence, vápna a vápenné hydráty.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ИЗВЕСТНЯКАХ

КРИСТИНА ИСАКОВА

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

Был описан оформленный метод для комплекснометрического определения кальция магния в присутствии аммониевых солей при малом содержании магния.

При высшем содержании кальция вначале придается часть раствора гидроокиси натрия и после придачи большей части раствора комплексона III щелочность раствора доводится до pH 12 дальнейшей придачей гидроокиси натрия. Титрация проводится в меньшем объеме, когда переход окраски индикатора является более острым.

При титрации CaO + MgO придается вместо буферного раствора только аммиак.

Этим методом можно определить кальций при малом содержании магния, а то до 10 %. Метод является удобным для известняков, извести и гидратов извести.

Поступило в редакцию 29. III. 1956 г.

KOMPLEXONOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KALZIUM UND MAGNESIUM IN KALKSTEINEN

KRISTÍNA IZÁKOVÁ

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wird eine modifizierte Methode zur komplexometrischen Bestimmung von Kalzium und Magnesium in Anwesenheit von Ammoniumsalzen bei niedrigem Gehalt von Magnesium beschrieben.

Bei höherem Kalziumgehalt wird zuvor ein Teil der Natriumhydroxydlösung zugegeben und nach Zugabe eines grösseren Teils von Komplexon III wird die Alkalität der Lösung durch weitere Zugabe von Natriumhydroxyd auf pH 12 eingestellt. Man titriert in kleinerem Volumen, falls der Farbübergang des Indikators genügend scharf ist.

Bei der Titration von CaO + MgO wird an Stelle der Pufferlösung nur Ammoniak beigefügt.

Durch diese Methode ist es möglich, Kalzium bei niedrigerem Gehalt an Magnesium bis zu 10 % MgO zu bestimmen. Diese Methode ist für Kalksteine, Kalk und Kalkhydrate geeignet.

In die Redaktion eingelangt den 29. III. 1956

LITERATÚRA

1. Huppertsberg R., Zement, Kalk, Gips 6, 249 (1954).
2. Cheng K. L., Kurtz T., Bray, Anal. Chem. 24, 1640 (1952).
3. Přebil R., Chem. Listy 47, 1333 (1953).
4. Bannewitz J. L., Kenner C. T., Anal. Chem. 24, 1186 (1952).
5. Haböck E., Tonind. Ztg. 11—12, 78 (1954).
6. Jordan J. W., Robinson K. L., Chem. Ind. 28, 687 (1953).
7. Přebil R., *Komplexony v chemické analýze*, Praha 1953, 58.
8. Takáts T., Boros J., Épitőanyag 11, 389 (1954).
9. Fresenius R., Jander G., *Handbuch der analytischen Chemie III*, Berlin 1640, 239.

Došlo do redakcie 29. III. 1956