

RÝCHLE STANOVENIE ANORGANICKÝCH ZLOŽIEK V ORGANICKÝCH LÁTKACH

DOBROSLAV PRÍSTAVKA

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Stanovenie anorganických zložiek v organických látkach patrí medzi najpálčivejšie a najchúlostivejšie problémy analytickej chémie. Analytici, ktorí sa touto problematikou zaoberali, vypracovali síce celý rad analytických metód, avšak ani jedna nie je univerzálne použiteľná.

Otvorenou a dosiaľ stále nezodpovedanou otázkou zostáva uspokojivé vyriešenie mineralizácie organických častí skúmanej látky bez unikania jej prchavých zložiek.

Mineralizovanie organickej látky za účelom prevedenia jej anorganických zložiek do iónovej formy sa podľa druhu látky uskutočňuje buď na suchej, buď na mokrej ceste. Rozkladanie organickej látky na mokrej ceste je úloha veľmi prácná, zdĺhavá a nie vždy istá. Na suchej ceste mineralizácia prebehne veľmi rýchlo, pritom však môžu ľahko nastať straty, lebo reakčný priestor nie je dostatočne uzavretý, takže prchavé látky môžu počas mineralizovania ľahko uniknúť.

Zaoberajúc sa touto problematikou, volil som pri svojich pokusoch mineralizovanie na suchej ceste, pričom som sa snažil zabrániť možným stratám. Na rozrušovanie organickej látky som volil bežne používané alkalické oxydačné zmesi [1], ktoré som po potrebnom usporiadaní zaliel roztaveným alkalickým lúhom, čím som uzavrel reakčný priestor.

Pri pokusoch som sa zameril najmä na stanovenie halogénov, síry, fosforu a arzenu, s ktorými sa najčastejšie stretávame pri rozboroch organických látok. Pre každú z týchto zložiek je uvedený osobitný pracovný postup, lebo na mineralizáciu organických látok sa musí oxydačná zmes voľiť podľa kvality stanovenej anorganickej zložky.

Experimentálna časť

Stanovenie halogénov

Do 40—50 ml téglíka zo špeciálnej zliatiny* železa a mangánu navážime 2—3 g NaOH a roztavíme ho. Po stuhnutí navrstvime naň asi 2 mm vrstvu zmesi Na_2CO_3 a Na_2O_2 (1 : 1). Potom navážime 0,05—0,1 g látky, ktorú zmiešame s 1 g CaO a pridáme do téglíka. Nato navážime 3 g zmesi Na_2CO_3 a Na_2O_2 (1 : 1). Túto vrstvu prikrýjeme 1 mm vrstvou CaO a zalejeme roztaveným NaOH alebo zmesou NaOH a Na_2O_2 ,

* Safina, n. p., Vestec pri Prahe.

aby sa vytvorila súvislá vrstva. Takto vznikne zo všetkých strán uzavretý priestor s horúcou veľmi reaktívnou vrchnou vrstvou. Nato opatrne zahrejeme dno téglika, na ktorom sa lúh roztaví a reakčná zmes klesá ku dnu, kde cestou aj zreaguje. Po roztavení obsahu téglika teplotu zvýšime a udržujeme ju tak dlho, kým sa roztok nevyčíri.

Ako spodná vrstva sa NaOH používa preto, lebo sa veľmi rýchlo roztápa, takže oxydačná zmes aj so skúmanou látkou sa dostane do styku s horúcim tekutým prostredím, v ktorom zreaguje, ešte kým vrchná naliata vrstva zmesi je horúca a takmer tekutá.

Taveninu po vychladnutí vylúžime vodou a halogenidy vo vodnom výluhu stanovíme po okyslení kyselinou dusičnou dusičnanom strieborným vázkove alebo titračne Volhardovou metódou.

Tento pracovný postup sa dobre osvedčil, lebo sa pracuje v skutočnosti v uzavretom priestore, a plyny, ktoré vznikajú rozkladom látky, musia sa predierať cez roztavenú veľmi reaktívnu zmes, cez ktorú nezreagované nemôžu uniknúť.

Uvedeným spôsobom boli analyzované organické látky s rôznym obsahom halogénov; získané výsledky sa zhodovali s teoretickými (vypočítanými) množstvami až v stotinách percenta.

Napríklad pri vinylidénchloride s teoretickým obsahom 73,17 % chlóru sa získali výsledky: 72,96 %, 72,99 %, 72,92 % a 73,04 % Cl. Pri butadiéntetrabromide s vypočítaným obsahom 85,53 % Br sa získali výsledky: 85,44 %, 85,48 % a 85,52 % Br.

Rýchle stanovenie síry v organických látkach

Do špeciálneho téglika zo zliatiny železa a mangánu navážime 2—3 g NaOH, ktorý po roztavení necháme stuhnúť, aby sa na dne téglika vytvorila súvislá vrstva. Lúh pokryjeme 1—2 mm vrstvou peroxydu sodného, na ktorú dáme 0,05—0,1 g skúmanej látky, zmiešanej s 1,5 g zmesi obsahujúcej CaO, Na₂CO₃ a Na₂O₂ v pomere 1 : 1 : 1. Nato pridáme zmes 1 g Na₂O₂ a 2 g Na₂CO₃, ktorú pokryjeme zmesou 2 g Na₂CO₃ a 2 g CaO. Takto upravenú náplň zalejeme roztavenou zmesou obsahujúcou rovnaké diely NaOH a KNO₃.

Obsah téglika potom opatrne roztavíme a zahrievame až do vyčírenia roztoku. Taveninu vylúžime vodou a v kadičke povaríme s 5 ml 30 % peroxydu vodíka, aby sa oxydácia síry zaručene dokončila. Roztok okyslíme zriedenou kyselinou solnou, ak treba, filtrujeme a síranový ión stanovíme obvyklým spôsobom.

Uvedeným spôsobom boli analyzované rozličné vzorky s obsahom až 63 % síry (odpad pri technologickom postupe, deriváty tiomočoviny a pyrity). Vo všetkých prípadoch sa dosiahli súhlasné paralelné výsledky, ktoré dobre súhlasili aj s vypočítanými množstvami, resp. s výsledkami iných metód.

Odpad

Obsah síry	63,47 % (metódou KJ + lúčavka) [2]
	63,55 % a 63,67 % (novou metódou)

Tiomočovina

Obsah síry vypočítaný	32,98 %
Obsah síry stanovený	32,81—32,87 %

Stanovenie fosforu v tekutých a prchavých organických látkach

Do varnej banky so spätným chladičom odmeriame 50 ml 0,5 n propylalkoholického lúhu draselného a potom do nej navážime 1—10 g skúmanej látky podľa predpokladaného množstva fosforu. Obsah banky zahrejeme do varu a var udržujeme dve hodiny.

Po tomto čase obsah banky kvantitatívne prelejeme do striebornej misky a na vodnom kúpeli odparíme do sucha. K zostatku pridáme 3 g zmesi Na_2CO_3 , Na_2O_2 a MgO (1:1:1) a zalejeme ju zmesou NaOH a Na_2O_2 (1:1). Obsah misky opatrne zahrievame, kým sa zmes neroztopí a roztok nevyčírí. Taveninu po vychladnutí vylúžime vodou, prelejeme do kadičky a opatrne okyslíme zriedenou kyselinou dusičnou. Ak sa všetko nerozpuští, roztok odfiltrujeme a vo filtráte stanovíme ión PO_4^{3-} obvyklým spôsobom.

Táto metóda bola vypracovaná na stanovenie fosforu v medziproduktoch získaných oligomeráciou propylénu, do ktorých sa fosfor dostáva z katalyzátora. Stanovené množstvo fosforu (0,01 %) presne súhlasilo s vypočítaným množstvom z bilancie fosforu.

Stanovenie arzénu v tekutých a prchavých látkach

Pri stanovení arzénu postupujeme rovnako ako pri stanovení fosforu.

Metóda pri stanovení arzénu bola vyskúšaná v cukornom roztoku (v sirupe), do ktorého sa arzén pridával v podobe AsCl_3 . Množstvo pridaného a stanoveného arzénu súhlasilo až na stotiny percenta. V sirupe, do ktorého sa pridala 1 mg arzénu, zistilo sa 0,99 mg As a v sirupe s 20 mg As sa stanovilo 19,98 mg As.

Opísaný pracovný postup, spojený s predbežnou hydrolyzou, dá sa výhodne použiť aj na stanovenie ostatných anorganických zložiek, len musíme najprv zistiť, v akom alkohole sa skúmaná látka rozpúšťa, a podľa toho si pripravíme potrebný alkoholický lúh.

Uvedeným spôsobom bol stanovený obsah chlóru v benzylchloride, ktorý dobre súhlasil s teoretickým množstvom. Teoretické množstvo bolo 28,02 %, stanovené množstvá 27,82 % a 27,85 %.

Uvedená metóda má tú výhodu, že pri nej možno získať homogénnu zmes aj s potrebnými oxidačnými zložkami, ak ich pridáme do zmesi pred odparením alkoholu na vodnom kúpeli.

Pri preverovaní metód spolupracovala M. Zemaníková.

Súhrn

Opisujú sa metódy na stanovenie anorganických zložiek v organických látkach s uvedením opatrení, za akých nezreagované nemôžu z reakčného prostredia uniknúť.

БЫСТРЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

ДОБРОСЛАВ ПРИСТАВКА

Кафедра аналитической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В работе приведены методы для определения неорганических компонентов в органических веществах с приведением мероприятий, при которых непрореагированные вещества не уходят из реакционной среды.

Поступило в редакцию 30. 6. 1961 г.

SCHNELLBESTIMMUNG VON ANORGANISCHEN BESTANDTEILEN IN ORGANISCHEN STOFFEN

DOBROSLAV PRÍSTAVKA

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Abhandlung werden Methoden für die Bestimmung anorganischer Bestandteile in organischen Stoffen angegeben, u. zw. unter Anführung jener Massnahmen, unter welchen nichtreagierte aus dem Reaktionsmedium nicht entweichen können.

In die Redaktion eingelangt den 30. 6. 1961

LITERATÚRA

1. Pringsheim, Ber. 36, 4244 (1903); Z. angew. Chem. 17, 1454 (1904); Warunis Chem. Ztg. 35, 907 (1911); Blum, Waubel, J. prakt. Chem. 57, 383 (1898). — 2. Prístavka, Chem. zvesti 12, 682 (1958).

Do redakcie došlo 30. 6. 1961

Adresa autora:

Prof. inž. Dobroslav Prístavka, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.