

PŘÍSPĚVEK K MERKURIMETRII CHLORIDŮ

J. VŘEŠTÁL, A. JÍLEK, J. HAVÍŘ

Vojenská technická akademie v Brně

Merkurimetrické stanovení chloridů podle Votočka [1—5] s použitím nitroprussidu jako indikátoru je rychlé, proti argentometrickému stanovení podle Mohra anebo Volharda přesnější a dá se použít v širším okruhu. Použití v praxi — zejména v cizině — není však tak rozšířeno, jak by odpovídalo výhodám tohoto způsobu [7—11]. Vadí mimo jiné zejména okolnost, že metoda nebyla systematicky přezkoušena za různých podmínek v přítomnosti cizích iontů.

Princip Votočkovy metody spočívá v tom, že se titruje roztok chloridů v prostředí zředěné kyseliny dusičné za studena dusičnanem rtuťnatým na nitroprussid sodný jako indikátor.

Rtuťnatý kation slučuje se při titraci s chloridovým iontem na rozpustný, avšak prakticky nedissociovaný HgCl_2 ; jakmile vymizí z roztoku ionty Cl^- reaguje kation Hg^{2+} s nitropussidem za vzniku nitroprussidu rtuťnatého, který je nepatrně rozpustný a projeví se zákalem. Konec titrace se znatelně zpřesní využitím Tyndallova efektu v jednoduchém přístroji, který jsme již dříve popsali [12]. V praxi obsahuje často vzorek i jen malá množství chloridů vedle mnohonásobku cizích součástí. Úkolem předložené práce bylo jednak ověřit údaje z literatury, jednak zobecnit a propracovat metodu a zjistit podmínky, za kterých stanovení selhává.

Složky v původním roztoku, jejichž vliv na merkurimetrické stanovení chloridů jsme sledovali, možno roztřídit takto:

1. Kationty, které v několikanásobném množství nevadí.
2. Kationty, které dávají s nitroprussidem nerozpustné sraženiny, jež jsou nerozpustné ve zředěné kyselině dusičné.
3. Anionty, které v několikanásobném množství nevadí.
4. Anionty, které dávají s kationtem rtuťnatým nerozpustné rtuťnaté soli v kyselém prostředí.
5. Anionty, které se v kyselém prostředí rozkládají za vzniku rušících zplodin.
6. Ionty, které redukují soli rtuťnaté anebo rozrušují indikátor.
7. Látky ovlivňující aktivní kyselost titrovaného roztoku.

8. Ionty, které zadržují chlor v komplexní vazbě.

9. Anionty, které se stanoví spolu s chloridy.

Pokud není jinak uvedeno, byl použit tento pracovní postup: V objemu 100 ml bylo obsaženo 0—50 mg Cl^- . Roztok byl okyselen 5 ml konc. kyseliny dusičné, prosté chloridů, a bylo vždy přidáno 0,07—0,08 g nitroprussidu sodného jako vodný roztok. Bylo titrováno cca $n/35$ roztokem dusičnanu rtuťnatého, jehož titr byl stanoven na čistý bezvodý chlorid sodný. Konec titrace byl stanoven na námi popsaném přístroji zjištěním trvalého Tyndallova efektu.

1. Votoček sám [1—4], později Kolthoff a Backová [5] zjistili celkem zanedbatelný vliv kyselosti v menším rozmezí a uvedli, že nevádí kationty V. a IV. analytické skupiny, Mg^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} a Bi^{3+} . Pokusně jsme zjistili, že ani 1450 mg Ca^{2+} , 1350 mg Ba^{2+} , 900 mg Zn^{2+} , 2000 mg Pb^{2+} nebo 400 mg Fe^{3+} neovlivňují prakticky výsledek titrace. Dále jsme nově zjistili, že bez vlivu na výsledek titrace jsou tyto kationty, v množství uvedeném v závorce: Be^{2+} (120 mg), Tl^+ (150 mg), Sn^{4+} (20 mg), Ce^{3+} (30 mg), UO_2^{2+} (110 mg), Sb^{3+} (50 mg). Při stanovení chloridů v přítomnosti sloučenin cínčitých je vhodné přidat kyselinu vinnou, aby se čtyřmocný cín udržel bezpečně v roztoku. U sloučenin antimonitých je tento přídatek nutný. Větší obsah antimonu než 50 mg/100 ml a menší přídatek než 2,5 g kyseliny vinné snižuje již v procentech výsledky pro chlorid.

2. S nitroprussidem sodným poskytují v prostředí zředěné kyseliny dusičné sraženinu ionty Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} . Méně citlivé je srážení Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} a jen ve větších koncentracích sráží se nitroprussidem také Fe^{2+} . Nitroprussidy mědi, niklu a kobaltu jsou špatně rozpustné i v $n/1$ kyselině solné, nitroprussid rtuťnatý a kademnatý jsou naproti tomu v kyselině solné dobře rozpustné. Nitroprussid stříbrný se rozkládá za vzniku AgCl . Ionty stříbra a rtuti nepřicházejí v roztocích pro přímé merkurimetrické stanovení chloridů v úvahu. Při stanovení vadí i malé množství Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Cd^{2+} , jak uvádí Kolthoff [5]. Pokusně jsme zjistili, že při dodržení námi navrženého postupu je přípustna nejvyšší koncentrace u niklu, kobaltu a kadmia 10 mg pro 100 ml, ale i při tom jsou výsledky o 1—2% nižší. Chyba se při tak malých množstvích rušících elementů dá odstranit zmenšeným přídatkem nitroprussidu na 0,01 g. Abychom nebyli vázáni na přesnou mezní koncentraci rušivých kationtů, vysráželi jsme v dalších pokusech ionty Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} z chloridového roztoku nadbytkem 10% roztoku nitroprussidu. Po odfiltrování vzniklé sraženiny dává titrace alikvotního podílu filtrátu bezpečně spolehlivé výsledky. V přítomnosti kadmia jsou však i při tomto postupu výsledky až o 2% nižší. Proto pro přesné stanovení v přítomnosti Cd je vhodné, vysrážet kadmium roztokem alkalického uhličitanu a v alikvotním podílu filtrátu, okyseleném kyselinou dusičnou, titrovat dusičnanem rtuťnatým. Ionty dvojmocného železa, které se stejně zčásti

oxyduje za chladu kyselinou dusičnou na trojmocné, vadí jen při koncentracích nad 50 mg pro 100 ml roztoku.

3. Při titraci nevadí takové anionty, které dávají s iontem rtuťnatým soli rozpustnější a dissociovanější v kyselém prostředí, než je chlorid rtuťnatý. V literatuře [1—5] byly uvedeny sírany, dusičnany, fosforečnany a chloristany. Zjistili jsme, že nevadí ani velká množství alkalických solí kyselin: fluorovodíkové, fluorokřemičité, chlorečné, bromičné, jodisté, manganisté, persírové, chromové, molybdenové, fosfowolframové, arsenité, arseničné, vanadičné, uhličitě, mravenčí, octové vinné, citronové, šťavelové, p-aminobenzoové, pikrové, aminojantarové, borité, dále seleničitany, telluričitany, nitroprussidy a kyanatany.

Ve všech uvedených případech je možno použít merkurimetrie ku stanovení stop chloridů v alkalických solích. Tak u Scheringova fluoridu sodného purum byl tímto způsobem stanoven obsah Cl^- iontu 0,11%. Pro slepý pokus byl připraven fluorid prostý chloridu tak, že nasycený roztok NaF byl sražen dusičnanem stříbrným, sražený AgCl pak spolu s nerozpustným podílem odfiltrován. Z filtrátu byl nadbytek Ag^+ iontu odstraněn sirovodíkem a po odfiltrování Ag_2S byl sirovodík vyvařen a roztok pro jistotu oxydován za tepla KMnO_4 . Přebytkový manganistan byl rozrušen peroxydem vodíku. Slepý pokus činil 1 kapku a nebyl odvislý od množství použitého roztoku fluoridového. Jako příklad uvádíme v tab. 1 pokusy s persíranem amonným.

Tabulka 1

číslo	vzato do práce mg		nalezeno				
	Cl^-	persíranu amon- ného	spotřeba ¹ ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	mg Cl^- ²	% Cl^-	rozdíl v %	rozdíl ³ % nalezené- ho Cl^-
1	25	0	25,10	25,00	—	—	—
2	0	4 500	0,10	0,00	—	—	—
3	0	1 000	0,10	0,00	—	—	—
4	10	4 500	10,15	10,05	0,223	+0,001	+0,50
5	10	2 500	10,13	10,03	0,401	+0,001	+0,30
6	10	1 000	10,18	10,08	1,008	+0,008	+0,80
7	25	2 500	25,08	24,98	0,999	—0,001	—0,08
8	5	2 500	5,20	5,10	0,204	+0,004	+2,0

¹ 1 ml roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ odpovídá 1,00 mg Cl^- .

² Po odečtení slepého pokusu 0,10 ml.

³ Přítomný chloridový ion = 100%.

4. Nerozpustné soli s Hg^{2+} v kyselém prostředí dávají sirníky, jodidy, ferrokyanidy a ferrikyanidy. Tyto anionty při titraci za použití nitroprussidu jako indikátoru vadí. Sirníky odstraňuje Votoček v citované práci oxydací

manganistanem. Vyzkoušeli jsme stanovení chloridů vedle ferrokyanidu a ferrikyanidu tak, že k roztoku ferro- a ferrikyanidu jsme přidali v nadbytku chloridů prostý roztok síranu zinečnatého, obdobně jako při argentometrickém stanovení dle N. Kameyama [13]. Po doplnění na určitý objem jsme odfiltrovali sraženinu komplexního ferro- a ferrikyanidu zinečnatého a v alikvotním podílu filtrátu jsme stanovili merkurimetricky po okyselení kyselinou dusičnou chloridy. Výsledky byly shodné s teoretickými.

5. Okyselením roztoku křemičitanu a wolframanu vylučuje se z roztoku příslušná kyselina, která opalescencí nebo zákalem znemožní určení konce titrace. U křemičitanů je možno zbavit roztok zákalu filtrací. U wolframanů jsme s úspěchem vyzkoušeli přidat kyselinu fosforečnou, která ve formě heteropolykyseliny udrží wolframan v pravém roztoku. K 2 g Na_2WO_4 jsme přidali 4 g NaH_2PO_4 , pak kyselinu dusičnou a nitroprussid. Získané výsledky byly shodné s teorií. Okyselením roztoku se rozkládá také sirnatan za vzniku zákalu elementární síry. Votoček předchází tomuto srážení a dalším komplikacím oxydací sirnatanu manganistanem. Chlornany, které se v kyselém prostředí rozkládají, se neúčastní reakce se solemi rtuťnatými; v kyselém prostředí však oxydují přítomné chloridy na elementární chlor, který uniká při titraci a výsledky klesají s časem, po který byl roztok ponechán po okyselení kyselinou dusičnou.

6. Titraci není možno provádět v silně redukčním prostředí, ve kterém by se rtuťnaté ionty redukovaly na rtuťné anebo dokonce na kovovou rtuť. Proto vadí chlorid cínatý, kyselina fosforečná a siřičitá, nevadí však kyselina fosforitá anebo soli hydrazinu. Převedením vadičích sloučenin na vyšší valenci oxydací peroxydem vodíku anebo manganistanem se odstraní hladce jejich rušivý vliv. V přítomnosti cínu je vhodné přidat kyselinu vinnou, aby se zamezilo vyloučení kyseliny cíničité. Při těchto pokusech jsme zjistili, že přítomnost menšího nadbytku peroxydu vodíka anebo manganistanu draselného nemá vliv na výsledek. Dusitany, které rozrušují indikátor, odstraňuje Votoček oxydací manganistanem na dusičnany.

7. Při pokusech stanovit malá množství chloridů vedle několika gramových množství solí slabších kyselin obvyklým způsobem po okyselení asi 10 kapkami konc. kyseliny dusičné jsme zjistili v některých případech abnormálně vysoké a neurčité slepé pokusy, v jiných případech nevznikl zákal ani několika ml $n/35$ roztoku dusičnanu rtuťnatého. Pokusně jsme si ověřili, že v roztoku o vyšším pH než 4 nevzniká zákal prvními kapkami dusičnanu rtuťnatého a teprve když odměrným roztokem, obsahujícím HNO_3 , zvýšil se obsah HNO_3 v titrovaném roztoku, vyvíjí se postupně opalescence. Při našem pracovním postupu, kde okyselujeme 5 ml konc. kyseliny dusičné na objem 100 ml, projeví se působení solí slabších kyselin teprve při takové koncentraci solí,

u které nestačí přidaná kyselina dusičná vázat všechny alkálie ze soli. Tak na př. nestačí tehdy, je-li v roztoku 5 g mravenčanu anebo 7,5 g vínanu sodného. Titrace probíhá však po okyselení dalšími 5 ml HNO_3 normálně. Není-li znám obsah solí, které by mohly působit jako ústoje, okyselí se roztok kyselinou dusičnou do červeného zbarvení methylované a ihned se přidá dalších 5 ml konc. kyseliny dusičné; anebo lépe, okyselí se kyselinou dusičnou na červené zbarvení thymolové modři ($\text{pH} = 1,2$).

8. Při merkurimetrické titraci reaguje jen chlorion v roztoku, neionisovaný chlor nelze přímo stanovit. Tak v roztoku chloridu chromitého se určí merkurimetricky jen část celkového chloru, zbytek chloru je maskován v komplexech. Přesné stanovení ionisovaného chloru však selhává, protože během titrace a po delším stání přechodně dotitrovaného roztoku se komplex v kyselém prostředí zvolna rozkládá a další chlorion způsobí vyčerení roztoku. Ani po 24 hodinách není rozklad úplný a takto získaná hodnota pro chlor byla asi o $\frac{1}{4}$ nižší než hodnota, získaná merkurimetricky po oxydaci chromité soli v alkalickém prostředí na chroman. Celkový chlor v chloridu chromitém lze stanovit merkurimetricky také po vysrážení hydroxydu chromitého amoniakem.

9. Obdobně jako chloridy reagují se rtuťnatou solí bromidy, kyanidy a sulfokyanatany. Malá množství jodidu možno stanovit stejným postupem, větší množství, která dávají nerozpustný jodid rtuťnatý, je možno titrovat merkurimetricky na difenylkarbazid jako indikátor [14]. V ostatních případech je však třeba dát přednost nitroprussidu jako indikátoru, protože přechod a výsledky u difenylkarbazidu jsou příliš závislé na kyselosti roztoku.

Jak plyne z pokusné části, která vedle nových zjištění v několika případech ověřila údaje známé z literatury, dá se merkurimetrického stanovení použít obecně pro stanovení ionisovaného chloru. Jen málo kationtů ruší ve větší koncentraci, tyto se však prozradí srážením indikátoru nitroprussidu a je možno je tímto činidlem odstranit. V roztoku nesmí být přítomny silné redukční látky, jejichž oxydace manganistanem anebo peroxydem vodíku probíhá hladce a nadbytečné oxydovadlo při stanovení nevádí. Roztok musí být minerálně kyselý, ale proti argentometrickému stanovení je stanovení merkurimetrické daleko méně citlivé na změnu pH . Vhodné kyselé prostředí zajistíme okyselením kyselinou dusičnou do červeného zbarvení thymolové modři. Konec titrace se pohodlně a bezpečně určí Tyndallovým efektem v jednoduchém přístroji, popsaném autory v dřívější práci. Při dodržení uvedených podmínek je merkurimetrické stanovení vhodné také ku stanovení chloridů jako nečistot v chemikáliích.

Souhrn

Autoři prozkoumali použitelnost merkurimetrického stanovení chloridu podle Votočka s nitroprussidem jako indikátorem. Na řadě pokusů studovali

vliv cizích iontů. Stanovili, které ionty při titraci nevadí a v případech, že cizí iont znemožňuje titraci, navrhli a přezkoušeli možnost odstranění jeho vlivu. Upravili podmínky a pracovní postup pro stanovení malého množství chloridů vedle mnohonásobku cizích solí.

К МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРИДОВ

И. ВРЖЕШТЯЛ, А. ЖИЛЕК, И. ГАВИРЖ

Военная техническая академия, Брно

Выводы

Авторы исследовали применимость меркуриметрического определения хлоридов по методу Воточек с нитропруссидом в качестве индикатора. В многих опытах они изучали влияние чужих ионов. Определены те ионы, которые не препятствуют титрации.

В этих случаях, когда чужой ион делает титрацию невозможной, авторы предложили и разработали возможность устранения его влияния. Найдены условия и способ работы для определения малого количества хлоридов в присутствии многократного избытка посторонних солей.

Получено в редакции 6-го июня 1953 г.

BEITRAG ZUR MERKURIMETRIE VON CHLORIDEN

J. VŘEŠTÁL, A. JÍLEK, J. HAVÍŘ

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Es wurde die Verwendbarkeit der merkurimetrischen Bestimmung von Chloriden nach Votoček mit Natriumnitroprussid als Indikator untersucht. An einer Reihe von Versuchen überprüfte man den Einfluss von fremden Ionen. Es wurde festgestellt, welche Ionen bei der Titration nicht störend wirken und im Falle, dass die Gegenwart von fremden Ionen die Titration unmöglich macht, haben die Autoren eine Methode zur Beseitigung ihres Einflusses vorgeschlagen und geprüft. Es wurden ferner die Bedingungen und der Arbeitsvorgang zur Bestimmung von kleinen Chloridmengen neben vielfachen Mengen fremder Salze festgelegt.

In die Redaktion eingelangt den 6. VI. 1953

LITERATURA

1. Votoček E., Chem. listy 10, 213 (1916).
2. Votoček E., Chem. listy 13, 2, 37, 52 (1919).
3. Votoček E., Chem. Ztg. 42, 257, 271, 317 (1918).
4. Votoček E., Chem. listy 31, 500 (1937).
5. Kolthoff J. M., Back A., Weekblat 19, 14 (1922).
6. Jílek A., *Odměrná analyza III*, Praha 1952, 61.
7. Budlovský C. E., LC 46, 277 (1928).
8. Oesterlin M., Angew. Chem. 45, 673 (1932).
9. Geyer G., Rotsch A., Chem. Ztrbl. I, 2480 (1939).
10. Raffaelli D., Chem. Ztrbl. I, 3279 (1938).
11. Hostettler H., Schilt P., Hänni H., C. A. 42, 6951 e (1948).
12. Vřešťál J., Jílek A., Havíř J., Chem. zvesti (v tisku).
13. Kameyama N., Chem. Ztrbl. II, 2212 (1927).
14. Dubský J. V., Trtílek J., Chem. obzor 8, 41 (1933).

Došlo do redakcie 6. VI. 1953