

N,N-DIKARBOXYMETYLAMINOMETYLCHINIZARÍN AKO NOVÝ METALOCHRÓMNÝ INDIKÁTOR NA VÁPNIK

S. STANKOVIANSKY, V. FODANÝ, F. JASINGER, P. MAJER

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Na komplexometrické stanovenie vápnika boli navrhnuté viaceré indikátory, ktoré sa v praxi ujali. Sú to najmä eriochrómčern T [1, 2], murexid [3], ftaleinový komplexon [4], kalceín [5], kyselina 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naftylazo)-3-naftoová [6] a glyoxal-bis-2-hydroxyanil [7]. Titrácie vápnika na eriochrómčern T a murexid dôkladne preštudovala najmä škola G. Schwarzenbacha. Pre praktické použitie boli aplikované najmä školou R. Příbyla, ako aj inými početnými autormi. Kalceín a derivát kyseliny 3-naftoovej pre svoju značnú špecifickosť voči vápniku majú v komplexometrii značnú dôležitosť. V ekvivalentnom bode sa vyznačujú ostrými farebnými prechodmi a možno na ne titrovať vápnik aj za prítomnosti väčšieho množstva horčíka. Spoločným nedostatkom všetkých uvedených indikátorov je to, že ekvivalentný bod správne indikujú len v roztokoch značne zriedených. Preto vzorky obsahujúce väčšie množstvo vápnika musíme riediť, čím sa pri stanovení dopúšťame chýb.

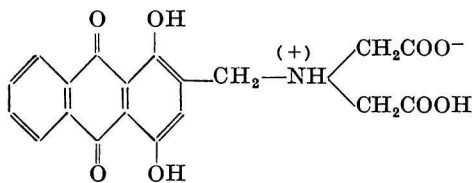
V snahe nájsť špecifický a citlivý indikátor na komplexometrické stanovenie vápnika zamerali sme sa v našej práci na oxyantrachinónové farbivá s N-N-dikarboxymetylaminometylovou skupinou naviazanou v susedstve hydroxylovej skupiny ako na rezonančný systém, ktorý sa z hľadiska metalochrómnych indikátorov dosiaľ neštudoval. Novú látku sme pripravili kondenzáciou chinizarínu s kyselinou iminodioctovou za prítomnosti formaldehydu podobným postupom, aký používal G. Schwarzenbach a iní autori na prípravu tzv. kovových ftaleínov [4].

Experimentálna časť a diskusia

Príprava indikátora

Rozpustí sa 5 g, t. j. 0,04 M chinizarínu v 30 ml etylalkoholu, načo sa pridá 10 ml redestilovanej vody a 4,5 ml 30 % NaOH. Za stáleho miešania sa prileje roztok 3,27 g kyseliny iminodioctovej v 10 ml 30 % NaOH a 6 ml redestilovanej vody. Zmes sa ochladí v ľadovom kúpeli na 10 °C a za intenzívneho miešania sa pridá po kvapkách 1,5 ml 37 % formaldehydu. Potom sa zmes 10 hodín zahrieva pri 70–80 °C za stáleho intenzívneho miešania. Prídavkom zriedenej HCl (1 : 1) sa indikátor vyzráža ako voľná kyselina. Po odfiltrovaní a premytí redestilovanou vodou sa vylúčená kyselina rozpustí v jednom litri redestilovanej vody s prídavkom 4 g octanu sodného. Z tohto roztoku sa voľná kyselina znova vyzráža kyselinou soľnou, odfiltruje sa a premyje redestilovanou vodou. Potom sa látka za tepla na vodnom kúpeli rozpustí v 600 ml etylalkoholu a prefiltruje sa. Z filtrátu ochladením vykryštalovaný produkt sa ešte trikrát prekryštaluje

z alkoholu takým istým spôsobom a vysuší sa pri 60 °C. Získaný produkt je žltočervenej farby. Na základe analogických syntéz a analýzy na obsah dusíka možno pre získaný produkt predpokladať toto zloženie:



N,N-dikarboxymetylaminometylchinzarin

Obsah N

vypočítaný	3,35 %
zistený	3,40 %

Indikátor je len veľmi málo rozpustný vo vode na slabožltý roztok. V acetóne sa rozpúšťa na intenzívne žltý roztok. V roztoku zriedeného NaOH do pH 12 dáva červeno-fialový roztok, nad touto hodnotou tvorí modrofialový roztok. S vápnikom vytvára v alkalickom roztoku pod pH 12 komplex farby ružovej, nad pH 12 komplex farby slabomodrej, ktorý pri titracii s komplexonom III v ekvivalentnom bode náhle mení sfarbenie na intenzívne modrofialové. Zmena v ekvivalentnom bode je veľmi ostrá, jasne postrehnuteľná prídavkom jednej kvapky titračného činidla.

Na nový indikátor nemožno síce stanoviť vápnik za prítomnosti veľkého množstva horčíka, lebo už prítomnosť 10 mg Mg v 100 ml roztoku zapríčiňuje neostrý prechod indikátora a spotreba titračného činidla klesá (tab. 1). Zato je možné na nový indikátor

Tabuľka 1

Rušivé vplyvy rôznych katiónov
Stanovenie Ca²⁺ vedľa Mg²⁺ mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Mg	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	0,00	25,82	0,00
2	25,82	0,50	25,90	+ 0,46
3	25,82	5,00	25,78	— 0,23
4	25,82	7,50	25,70	— 0,69
5	25,82	10,00	25,66	— 0,92
6	25,82	15,00	25,40	— 2,32

Farbný prechod pri 10 mg Mg je neostrý, spotreba klesá. Nadbytkom amónnych solí sa Mg nedá eliminovať, pretože sa mení pH.

presne stanoviť aj veľké množstvá samého vápnika. Ešte 1200 mg Ca na 100 ml roztoku sa dá stanoviť s presnosťou asi 1 % (tab. 2). Najmenšie stanoviteľné množstvo je 0,50 mg Ca na 100 ml roztoku.

Ďalej sa prešetrili rušivé vplyvy iných katiónov a aniónov.

Ba²⁺ titráciu ruší, lebo farebný prechod je aj za prídavku minimálneho množstva Ba neostrý a spotreba komplexonu III neúmerne stúpa (t_e b. 3).

Sr²⁺ sa indikuje spolu s Ca²⁺, pričom farebný prechod je ostrý a spotreba titračného činidla je ekvivalentná súčtu oboch kationov. Samotné stroncium sa však na nový indikátor titrovať nedá.

Vápnik možno stanoviť na nový indikátor aj za prítomnosti niektorých kovových kationov v rôznych maximálnych množstvách.

Tabuľka 2

Stanovenie Ca²⁺ mg/100 ml roztoku

<i>n</i>	mg Ca	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	1,29	1,29	0
2	2,58	2,57	- 0,39
3	5,16	5,16	0
4	7,74	7,74	0
5	10,32	10,34	+ 0,19
6	12,91	12,92	+ 0,08
7	15,49	15,48	- 0,05
8	18,07	18,10	+ 0,16
9	20,65	20,69	+ 0,19
10	23,23	23,27	+ 0,17
11	25,82	25,84	+ 0,08
12	51,64	51,66	+ 0,05
13	103,28	103,24	- 0,05
14	206,56	206,50	- 0,03
15	413,12	413,10	0
16	478,00	478,40	+ 0,08
17	597,50	601,90	+ 0,60
18	896,26	905,46	+ 1,02
19	1195,00	1203,30	+ 0,72

Tabuľka 3

Stanovenie Ca²⁺ vedľa Ba²⁺ mg/100 ml roztoku

<i>n</i>	mg Ca	mg Ba	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	0,50	25,90	+ 0,46
2	25,82	1,00	26,98	+ 6,62
3	25,82	2,00	27,06	+ 7,19
4	25,82	4,00	27,24	+ 8,11
5	25,82	8,00	27,48	+ 9,50

Farebný prechod je už pri 4,0 mg Ba neostrý.

Tabuľka 4

Stanovenie Ca²⁺ vedľa Pb²⁺ mg/100 ml roztoku

<i>n</i>	mg Ca	mg Pb	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	1,00	25,83	+ 0,05
2	25,82	2,00	25,82	0,00
3	25,82	5,00	25,82	0,00
4	25,82	10,00	25,84	+ 0,11
5	25,82	20,00	25,86	+ 0,23
6	25,82	40,00	25,85	+ 0,13
7	25,82	60,00	25,86	+ 0,23
8	25,82	100,00	25,87	+ 0,27

Pb²⁺ neruší titráciu vápnika ani za prítomnosti 100 mg Pb²⁺ na 100 ml roztoku (tab. 4).

Hg²⁺ neruší titráciu až do prítomnosti 56 mg na 100 ml, pričom v ekvivalentnom bode má indikátor farebný prechod zo slabomodrého do fialovomodrého sfarbenia (tab. 5).

Sn^{2+} môže byť prítomný do množstva 100 mg na 100 ml roztoku. Farebný prechod indikátora je však už od 40 mg na 100 ml roztoku pomalší (tab. 6).

Bi^{3+} naruší do prítomnosti 120 mg na 100 ml roztoku a farebný prechod indikátora je ostrý (tab. 7).

Tabuľka 5

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Hg^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Hg	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	3,50	25,82	0,00
2	25,82	7,00	25,82	0,00
3	25,82	14,00	25,83	+ 0,05
4	25,82	28,00	25,82	0,00
5	25,82	56,00	25,82	0,00

Prechod zo žltomodrého do fialovo-modrého sfarbenia. Žltá zrazenina neruší.

Tabuľka 6

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Sn^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Sn	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	1,00	25,82	0,00
2	25,82	2,00	25,86	+ 0,23
3	25,82	4,00	25,89	+ 0,40
4	25,82	8,00	25,90	+ 0,46
5	25,82	10,00	25,88	+ 0,34
6	25,82	20,00	25,76	- 0,34
7	25,82	40,00	25,80	- 0,11
8	25,82	80,00	25,84	+ 0,11
9	25,82	100,00	25,77	- 0,29

Už pri 40 mg Sn pomalé ustáľovanie farby a neostrý prechod.

Tabuľka 7

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Bi^{3+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Bi	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	7,00	25,82	0,00
2	25,82	14,00	25,83	+ 0,05
3	25,82	28,00	25,81	- 0,05
4	25,82	56,00	25,82	0,00
5	25,82	70,00	25,84	+ 0,11
6	25,82	120,00	25,83	+ 0,05

Tabuľka 8

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Sb^{3+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Sb	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	4,00	25,80	- 0,11
2	25,82	8,00	25,82	0,00
3	25,82	16,00	25,81	- 0,05
4	25,82	20,00	25,82	0,00
5	25,82	40,00	25,84	+ 0,11
6	25,82	60,00	25,83	+ 0,05
7	25,82	80,00	25,84	+ 0,11

Sb^{3+} naruší stanovenie do 80 mg na 100 ml roztoku. Farebný prechod je ostrý (tab. 8).

Zn^{2+} naruší do množstva 15 mg na 100 ml, ale už pri 10 mg je farebný prechod indikátora pomalší (tab. 9).

Al^{3+} naruší až do 24 mg na 100 ml, ale farebný prechod indikátora je pomalší (tab. 10).

Co^{2+} naruší do 25 mg na 100 ml, prechod je ostrý (tab. 11).

Cd^{2+} naruší do 40 mg na 100 ml, prechod je ostrý (tab. 12).

Tl^{+} naruší do 40 mg na 100 ml, potom je prechod už neostrý (tab. 13).

Ag^{+} naruší do 10 mg na 100 ml, farebný prechod je ostrý (tab. 14).

Ni^{2+} naruší do 14 mg na 100 ml, prechod je ostrý (tab. 15).

Tabuľka 9

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Zn^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Zn	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	0,50	25,80	- 0,11
2	25,82	1,00	25,84	+ 0,11
3	25,82	1,50	25,83	+ 0,05
4	25,82	2,00	25,84	+ 0,11
5	25,82	2,50	25,85	+ 0,17
6	25,82	4,00	25,83	+ 0,05
7	25,82	6,00	25,84	+ 0,11
8	25,82	10,00	25,86	+ 0,23
9	25,82	15,00	25,85	+ 0,17

Tabuľka 10

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Al^{3+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Al	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	1,20	25,82	0,00
2	25,82	2,40	25,82	0,00
3	25,82	3,60	25,82	0,00
4	25,82	4,80	25,82	0,00
5	25,82	7,20	25,83	+ 0,05
6	25,82	9,20	25,83	+ 0,05
7	25,82	12,00	25,84	+ 0,11
8	25,82	19,00	25,96	+ 0,81
9	25,82	24,00	25,98	+ 0,92
10	25,82	48,00	26,10	+ 1,15

Farebný prechod nad 24 mg je už neostlý.

Tabuľka 11

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Co^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Co	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	2,00	25,82	0,00
2	25,82	4,00	25,82	0,00
3	25,82	6,00	25,83	+ 0,05
4	25,82	8,00	25,87	+ 0,29
5	25,82	15,00	25,96	+ 0,81
6	25,82	25,00	25,97	+ 0,86

Tabuľka 12

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Cd^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Cd	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	0,50	25,84	+ 0,11
2	25,82	1,00	25,82	0,00
3	25,82	2,00	25,86	+ 0,23
4	25,82	4,00	25,94	+ 0,69
5	25,82	10,00	25,97	+ 0,87
6	25,82	20,00	26,10	+ 1,69
7	25,82	40,00	26,19	+ 2,21

Tabuľka 13

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Tl^+ mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Tl	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	5,00	25,82	0,00
2	25,82	7,50	25,83	+ 0,05
3	25,82	10,00	25,85	+ 0,17
4	25,82	25,00	25,90	+ 0,46
5	25,82	40,00	25,98	+ 0,92

Tabuľka 14

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Ag^+ mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Ag	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	1,00	25,82	0,00
2	25,82	2,00	25,84	+ 0,11
3	25,82	5,00	25,85	+ 0,17
4	25,82	10,00	25,89	+ 0,40
5	25,82	20,00	26,20	+ 2,20

Mn^{2+} znemožňuje uskutočniť titráciu, keďže už prídavok 1 mg na 100 ml zapríčiňuje nižšie výsledky (tab. 16). Jeho rušivý vplyv možno eliminovať prídavkom TEA. Na 1 mg Mn^{2+} je potrebné pridať 3—4 ml 25 % roztoku TEA. Takto sa dá zvýšiť hranica mangánu na 8 mg na 100 ml roztoku.

Tabuľka 15

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Ni^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Ni	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	3,50	25,84	+ 0,11
2	25,82	7,00	25,89	+ 0,40
3	25,82	14,00	25,97	+ 0,89
4	25,82	28,00	nedá sa určiť ekvivalentný bod	

Pri obsahu Ni 14,00 mg prechod je neostrý.

Tabuľka 16

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Mn^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Mn	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	0,25	25,82	0,00
2	25,82	0,50	25,80	- 0,11
3	25,82	1,00	25,72	- 0,58
4	25,82	2,00	25,68	- 0,81
5	25,82	4,00	25,60	- 1,17
6	25,82	8,00	25,51	- 1,79
7	25,82	16,00	25,24	- 2,20

Farebný prechod zo špinavozeleného na fialovočervené sfarbenie.

Tabuľka 17

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Fe^{3+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Fe	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	0,00	25,82	0,00
2	25,82	1,80	25,98	+ 0,92
3	25,82	3,60	26,30	+ 2,78

Farebný prechod už pri 3,6 mg Fe je neostrý a ekvivalentný bod sa nedá zistiť. Ustáľovanie už pri 1,8 mg Fe je pomalé.

Tabuľka 18

Stanovenie Ca^{2+} vedľa Cu^{2+} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Cu	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	1,20	25,86	+ 0,23
2	25,82	2,40	25,98	+ 0,92
3	25,82	4,80	26,12	+ 1,74
4	25,82	9,60	prechod je neostrý	

Fe^{3+} ruší titráciu už za prítomnosti minimálnych množstiev (tab. 17). Jeho vplyv sa dá tak isto eliminovať prídavkom TEA až do množstva 10 mg na 100 ml. Potrebné množstvo TEA je rovnaké ako pri mangáne.

Cu^{2+} ruší stanovenie už v minimálnych množstvách (tab. 18), ale rušivý vplyv sa dá odstrániť prídavkom KCN až do množstva 48 mg Cu^{2+} na 100 ml, pričom prechod indikátora je ostrý. Potrebný je prídavok 2—3 g tuhého KCN na 100 ml.

Sodné a draselné soli stanovenie vápnika neovplyvňujú ani pri vysokých koncentráciách (2—3 g na 100 ml).

Amónne soli rušia stanovenie, pretože znižujú pH roztoku.

Ďalej sme prešetrili aj vplyv niektorých aniónov (tab. 19).

Chloridy, dusičnany, sírany, octany, chrómany nerušia stanovenie ani pri vysokých koncentráciách niekoľko sto mg na 100 ml.

Fosforečnany rušia stanovenie, keďže už pri 4 mg na 100 ml znižujú spotrebu komplexonu III.

Za prítomnosti chrómanov je farebný prechod zo žltozeleného do vínovočerveného sfarbenia; prechod je ostrý.

Tabuľka 19

Rušivé vplyvy niektorých aniónov

a) Stanovenie Ca^{2+} v prítomnosti SO_4^{2-} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg SO_4^{2-}	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	12,00	25,82	0,00
2	25,82	24,00	25,83	+ 0,05
3	25,82	60,00	25,82	0,00
4	25,82	120,00	25,78	- 0,23
5	25,82	240,00	25,82	0,00
6	25,82	480,00	25,84	+ 0,11
7	25,82	900,00	25,79	- 0,17

b) Stanovenie Ca^{2+} v prítomnosti CH_3COO^- mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg CH_3COO^-	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	10,00	25,83	+ 0,05
2	25,82	20,00	25,83	+ 0,05
3	25,82	40,00	25,82	0,00
4	25,82	50,00	25,80	- 0,11
5	25,82	100,00	25,78	- 0,23
6	25,82	200,00	25,82	0,00
7	25,82	300,00	25,83	+ 0,05

Farebný prechod je všade ostrý.

c) Stanovenie Ca^{2+} za prítomnosti CrO_4^{2-} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg CrO_4^{2-}	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	9,00	25,83	+ 0,05
2	25,82	18,00	25,80	- 0,11
3	25,82	36,00	25,76	- 0,34
4	25,82	54,00	25,84	+ 0,11
5	25,82	110,00	25,90	+ 0,46
6	25,82	150,00	25,97	+ 0,98
7	25,82	300,00	26,20	+ 2,30

d) Stanovenie Ca^{2+} za prítomnosti PO_4^{3-} mg/100 ml roztoku

n	mg Ca^{2+}	mg PO_4^{3-}	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	1,50	25,82	0,00
2	25,82	3,00	25,84	+ 0,11
3	25,82	4,50	25,79	- 0,17
4	25,82	6,00	25,60	- 1,27
5	25,82	9,00	25,30	- 3,01
6	25,82	12,00	25,20	- 3,60

Pri 9,0 mg PO_4^{3-} prechod začína byť neostrý.e) Stanovenie Ca^{2+} za prítomnosti Cl^- mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg Cl^-	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	5,00	25,80	- 0,11
2	25,82	10,00	25,81	- 0,05
3	25,82	15,00	25,80	- 0,11
4	25,82	20,00	25,82	0,00
5	25,82	30,00	25,82	0,00
6	25,82	60,00	25,80	- 0,11
7	25,82	120,00	25,83	+ 0,05
8	25,82	240,00	25,84	+ 0,11
9	25,82	400,00	25,82	0,00

f) Stanovenie Ca^{2+} za prítomnosti NO_3^- mg/100 ml roztoku

n	mg Ca	mg NO_3^-	Zistené mg Ca	Rozdiel v %
1	25,82	5,00	25,82	0,00
2	25,82	10,00	25,84	+ 0,11
3	25,82	15,00	25,83	+ 0,05
4	25,82	30,00	25,83	+ 0,05
5	25,82	50,00	25,82	0,00
6	25,82	70,00	25,82	0,00
7	25,82	140,00	25,86	+ 0,23
8	25,82	200,00	25,90	+ 0,46

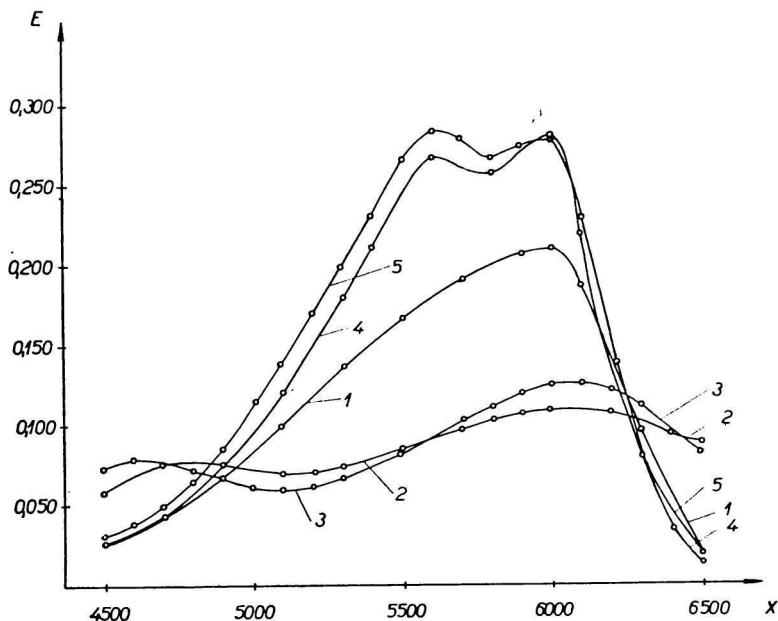
Titrácia

1. Používame tuhý indikátor zmiešaný s KCl v pomere 1 : 100. Na jednu titráciu treba asi 0,01 g zmesi.

2. Hydroxyd sodný má mať koncentráciu 2 N.

Do titračnej banky o obsahu 250 ml odpipetujeme roztok vzorky, ktorý môže obsahovať až 1200 mg Ca^{2+} , zriedime ho redestilovanou vodou asi na 100 ml, načo pridáme 5—6 ml 2 N-NaOH a asi 0,01 g zmesi indikátora. Potom roztok za stáleho miešania titrujeme po kvapkách 0,1 M roztokom komplexonu III do náhleho farebného prechodu indikátora z farby slabomodrej do intenzívne modrofialovej. Za prítomnosti väčšieho množstva vápnika sa vyzráža hydroxyd vápenatý, preto je potrebné roztok počas titrácie intenzívne miešať. Okrem toho je potrebné presne dodržiavať hodnotu pH 12, pri ktorej je farebný prechod najostrejší.

Ďalej sa fotometricky prešetril farebný prechod indikátora pri pH 12 z absorpčných kriviek (obr. 1).



Obr. 1.

Krivka 1 je absorpčná krivka samého indikátora pri pH 12. Maximum extinkcie má pri vlnovej dĺžke $\lambda = 6000 \text{ \AA}$. Po prídavku vápnika sa hodnota extinkcie silne znižuje a maximum extinkcie sa mierne posúva k väčším vlnovým dĺžkam (krivka 2). Po prídavku komplexonu III v množstve menšom, než je ekvivalentné prítomnému vápniku, extinkcia sa len málo zvyšuje, ale jej maximum sa posúva k väčším vlnovým dĺžkam $\lambda = 6100 \text{ \AA}$ (krivka 3). Po prídavku práve ekvivalentného množstva komplexonu III sa už aj charakter absorpčnej krivky značne mení; vzniká nové maximum pri $\lambda = 5600 \text{ \AA}$, čo svedčí o náhlejšom farebnom zmene roztoku (krivka 4). Po prídavku nadbytočného komplexonu III sa charakter absorpčnej krivky nemení, len sa mierne zvyšuje hodnota extinkcie (krivka 5). Po dlhšom stáťí sa hodnota extinkcie pri všetkých roztokoch znižuje. Toto však nie je na závalu indikátora, lebo farebná zmena v ekvivalentnom bode je dobre postrehnuteľná.

Сúhrn

Pripravil sa nový indikátor na komplexometrické stanovenie vápnika kondenzáciou kyseliny iminodioctovej s chinizarínom za prítomnosti formaldehydu. Vyznačuje sa ostrým farebným prechodom v ekvivalentnom bode a indikuje až 1200 mg Ca^{2+} na 100 ml roztoku. Preskúmal sa vplyv rozličných katiónov a aniónov na titráciu vápnika, pričom sa zistilo, že vápnik nemožno titrovať na nový indikátor za prítomnosti horčička, bárya, mangánu, železa a medi. Rušivý vplyv mangánu a železa sa dá odstrániť prídavkom TEA a rušivý vplyv medi prídavkom KCN. Stroncium sa titruje spolu s vápnikom. Stanovenie možno uskutočniť za prítomnosti menších množstiev Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Tl^{+} , Ni^{2+} a väčšieho množstva sodných a draselných solí. Z aniónov nerušia chloridy, dusičnany, sírany, octany, chrómany, a to ani pri vysokých koncentráciách. Fosforečnany majú rušivý vplyv.

Fotometricky sa z absorpčných kriviek prešetril farebný prechod indikátora pri pH 12.

N,N-ДИКАРБОКСИМЕТИЛ-АМИНОМЕТИЛ-ХИНИЗАРИН КАК НОВЫЙ МЕТАЛЛОХРОМОВЫЙ ИНДИКАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

С. СТАНКОВЯНСКИ, В. ПОДАНИ, Ф. ЯСИНГЕР, П. МАЙЕР

Кафедра аналитической химии Естественного факультета университета им. Коменского в Братиславе

Выводы

Был приготовлен новый индикатор для комплексометрического определения кальция конденсацией имидоуксусной кислоты с хинизарином в присутствии формальдегида. Индикатор характеризуется острым цветным переходом в эквивалентной точке и индицирует даже 1200 мг Ca^{2+} на 100 мл раствора. Было исследовано влияние различных катионов и анионов на титрацию кальция, при чем было обнаружено, что кальций нельзя титровать на новый индикатор в присутствии магния, бария, марганца, железа и меди, при чем нарушающее влияние марганца и железа можно устранить придачей TEA а нарушающее влияние меди придачей KCN. Стронций титруется совместно с кальцием. Определение возможно провести в присутствии меньших количеств Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Tl^{+} , Ni^{2+} и большего количества солей sodных и калиевых. У анионов не мешают хлориды, нитраты, сульфаты, ацетаты, хроматы даже при высших концентрациях, но мешают фосфаты.

Фотометрически был расследован цветной переход индикатора при pH 12 на основании абсорбционных кривых.

N,N-DICARBOXYMETHYL-AMINOMETHYL-CHINIZARIN ALS NEUER METALLOCHROMIE-INDIKATOR FÜR CALCIUM

S. STANKOVIANSKY, V. PODANÝ, F. JASINGER, P. MAJER

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komensky-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde ein neuer Indikator für die komplexometrische Bestimmung von Calcium durch Kondensation der Iminodiessigsäure mit Chinizarin in Anwesenheit von Formaldehyd hergestellt. Dieser Indikator zeichnet sich durch einen scharfen Farbenumschlag im Äquivalenzpunkt aus und zeigt bis 1200 mg Ca^{2+} in 100 ml Lösung an. Es wurde der Einfluss verschiedener Kationen und Anionen auf die Titration des Calciums untersucht, wobei festgestellt wurde, dass Calcium nicht in Gegenwart von Mg, Ba, Mn, Fe und Cu mittels des neuen Indikators titriert werden kann, wenngleich sich auch der störende Einfluss von Mn und Fe durch eine Zugabe von TEA und der störende Einfluss von Cu durch einen Zusatz von KCN beseitigen lässt. Strontium lässt sich gemeinsam mit Calcium titrieren. Die angegebene Bestimmung kann in Gegenwart kleinerer Mengen von Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Tl^{+} , Ni^{2+} und einer grösseren Menge von Natrium- und Kaliumsalzen vorgenommen werden. Unter den Anionen stören Chloride, Nitrate, Sulfate, Acetate, Chromate auch bei hohen Konzentrationen nicht, dagegen wirken Phosphate störend.

Photometrisch wurde der Farbenumschlag des Indikators bei pH 12 aus den Absorptionsskurven untersucht.

In die Redaktion eingelangt den 26. 11. 1959

LITERATÚRA

1. Biederman W., Schwarzenbach G., *Chimia* 2, 56 (1948). — 2. Diehl H., Goetz C. A., Hach C. C., *J. Am. Water Works Assoc.* 42, 40 (1950). — 3. Schwarzenbach G., Biederman W., Bangerter F., *Ibid.* 29, 811 (1946). — 4. Andereg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* 37, 113 (1954). — 5. Diehl H., Ellinboe J. L., *Anal. Chem.* 28, 882—884 (1956). — 6. Patton J., Reeder W., *Anal. Chem.* 28, 1026—1028 (1956). — 7. Okáč A., Vrchlábký M., *Referát na II. celoštátnej konferencii o analytickej chémii*, Praha 1959.

Do redakcie došlo 26. 11. 1959

Adresa autorov:

Prof. inž. Samo Stankoviánsky, inž. Vlastimil Podaný, prom. chemik František Jasinger, inž. Pavel Majer, Bratislava, Šmeralova 2. Katedra analytickej chémie PFUK.