

VYUŽITÍ TYNDALLOVA ZJEVU PŘI MERKURIMETRICKÝCH TITRACÍCH

J. VŘEŠTÁL, A. JÍLEK, J. HAVÍŘ

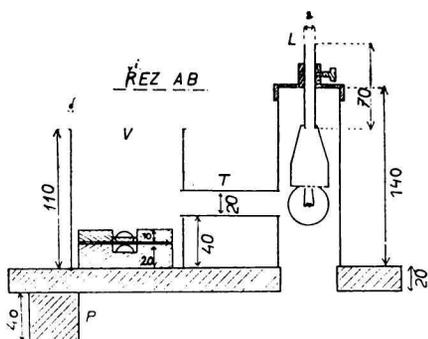
Vojenská technická akademie v Brně

Merkurimetrické stanovení chloridů a obdobných aniontů, zavedené do analytické praxe E. Votočkem [1—4], užívá zjevu, že při titraci dusičnanem rtuťnatým vzniká rozpustný, ale nedissociovaný chlorid rtuťnatý, a až je všechen chloridový ion touto reakcí spotřebován, vzniká z nadbytečného dusičnanu rtuťnatého a nitroprussidu sodného málo rozpustný nitroprussid rtuťnatý, který se projeví zákalem, opalescencí. Konec titrace je indikován tím, že malé množství Hg^{++} iontů je sráženo iontem nitroprussidovým, který byl přidán před titrací jako indikátor. Nitroprussid rtuťnatý se vylučuje za podmínek panujících při reakci ve formě koloidní sraženiny, rozptýlené v celém titrovaném objemu. Pro postihnutí tohoto zákalu musí jeho množství dosáhnouti určité hodnoty a spotřebuje se tudíž malé množství dusičnanu rtuťnatého navíc, než odpovídá přítomným chloridům.

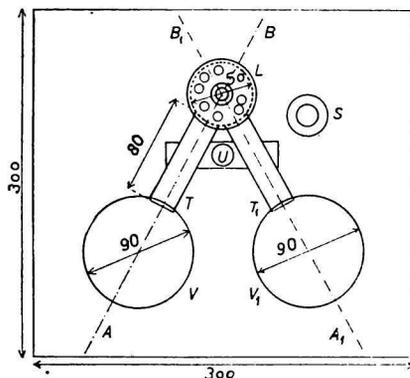
Ke zmenšením této chyby je možno využít vlastnosti vznikajícího koloidního zákalu, který dává Tyndallův efekt dříve, než se zákal projeví při přímém pozorování. Dopadá-li světlo o vlnové délce menší než koloidní částičky, rozptyluje se na částicích a polarizuje se. Navenek se projeví rozptyl tím, že svazek paprsků procházející v původním čirém prostředí, „opticky prázdném“, není pozorovatelný, stává se zřetelný po vzniku koloidních částic. Intensita toho světla je tím větší, čím více koloidních částic je v roztoku přítomno a záleží též na jejich velikosti. Dále je tím větší, čím menší je vlnová délka světla dopadajícího na koloidní částice. Přesnější indikaci konce titrace dosáhneme tedy tehdy, použijeme-li intenzivní světlo bohaté na krátkovlnná viditelná záření a použijeme-li omezený svazek paprsků s vyloučením rozptýleného světla, které zmenšuje ostrost pozorování Tyndallova zjevu. Za takových okolností se projeví vznikající sraženina již tehdy, když vylučující se částice nejsou ještě pouhým okem patrný, tedy blíže teoretickému konci titrace. Tento princip lze použít i na všechny titrace, které jsou indikovány tvorbou první trvalé sraženiny, ku př. stanovení CN' podle Liebiga.

U merkurimetrické titrace podle Votočka rozšíří se možnosti použití i na zbarvené roztoky, ve kterých počínající zákal lze těžko pouhým okem

přesně zachytit. Ve zbarvených roztocích, ale opticky prázdných, čirých, objeví se Tyndallův zjev stejně, a pokud vrstva nad svazkem paprsků není vysoká a tím neprůhledná, možno i tam zachytiti dobře konec titrace.



Obr. 1.



Obr. 2.

Zkonstruovali jsme pro tento účel jednoduchý přístroj a provedli jsme řadu srovnávacích merkurimetrických pokusů. Přístroj (zhotovil mechanik V. Máca) je znázorněn na schématech č. 1 a 2 a skládá se: 1. ze světelného zdroje L, 2. z trubic T a T_1 , které propouštějí svazek paprsků, 3. z válců V a V_1 pro nádobu s titrovanou kapalinou, 4. z pomocného zařízení: stojanu na byretu S, z podložné desky a upínacího zařízení U.

1. Světelný zdroj je bodová 6 V 25 W žárovka (žárovka z polarografické lampy). Je v objímce, upevněné na posuvné trubici, kterou jsou vedeny přívody proudu. Žárovka je stíněna širší kovovou trubicí, otevřenou dole, s otvory nahoře k proudění vzduchu a opatřenou dvěma výřezy pro osvětlovací trubice.

2. Osvětlovací trubice T a T_1 , délky 80 mm a průměru 20 mm, jsou uvnitř matně černě lakovány a umístěny ve vodorovné rovině. Vzájemně jsou odchýleny o úhel 60° — 80° tak, aby osy směřovaly na osu osvětlovací trubice.

3. Plechové, uvnitř matně černě lakované válce V a V_1 jsou nasazeny na druhé konce osvětlovacích trubic a slouží jako obaly pro kádinky nebo titrační baňky. Osvětlovací trubice jsou nasazeny do válců asi 40 mm nade dnem. Světlo dopadá do kapaliny bočně a svrchu se pozoruje Tyndallův efekt. Při silně zbarvených roztocích je nutno, aby sloupec kapaliny nad svazkem paprsků nebyl vysoký. Proto vyjme z válce černé podložky a snížíme vhodně titrační nádobku.

4. Celé zařízení je šroubovým upínacím zařízením spojeno na desce, na kterou je také přimontován stojan na byretu, a to tak, aby bylo možno titro-

vati jen do jedné nádoby. Druhá nádobka slouží pro srovnávací pokus. Titraci nutno provádět v tlumeném světle, kdy Tyndallův efekt jasněji vynikne.

Popsaný přístroj byl vyzkoušen při titraci chloridů podle Votočka, a to jednak pro roztoky čistého chloridu sodného, jednak pro roztoky zbarvené přídatkem $n/10$ KMnO_4 . Objem roztoku byl upraven destilovanou vodou na 100 ml, okyselen kyselinou dusičnou, přidány 2 ml 2% roztoku nitroprussidu sodného a pak titrován přibližně $n/35$ roztokem dusičnanu rtuťnatého jednak na přístroji do patrného Tyndallova efektu, a potom zdánlivě čirý roztok dotitrován do prvního postřehnutelného zákalu na denním světle. U pokusů s větším obsahem KMnO_4 je výhodné u titrace v přístroji snížit kádinku s roztokem, aby světelný kužel procházel těsně u hladiny. Při stejné, celkem malé koncentraci KMnO_4 je pozorování pouhým okem možné jen srovnáváním se stejně koncentrovaným roztokem manganistanu, ale i v tomto případě je určení konce titrace nespolehlivé.

Výsledky jsou sestaveny v tab. 1.

Tabulka 1

č.	použito		nalezeno při pozorování			
	mg Cl'	ml $n/10$ KMnO_4	přístrojem		pouhým okem	
			mg Cl'	%	mg Cl'	%
1	25	0	25,00	100	25,05	100,20
2	25	2	25,02	100,08	25,22	100,90
3	25	2	25,00	100,00	25,12	100,48
4	25	6	25,12	100,48	25,35	101,40
5	25	6	25,07	100,28	25,32	101,28
6	25	20	25,10	100,40	25,63	102,52
7	25	50	25,60	102,40	28,3*	113,20*

* Konec titrace je neurčitý.

Použití přístroje usnadňuje a zpřesňuje merkurimetrické stanovení chloridů za použití nitroprussidu jako indikátoru v bezbarvých i v silně zbarvených roztocích. Při tom námi použitý přístroj je jednoduchý, málo náročný na materiál proti jiným přístrojům, konstruovaným k jinému využití Tyndallova efektu.

Souhrn

Byl navržen jednoduchý přístroj k využití Tyndallova zjevu při merkurimetrickém stanovení s nitroprussidem jako indikátorem. Použitím tohoto přístroje se usnadní a zpřesní titrace jak v bezbarvých, tak i ve zbarvených roztocích.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА ТИНДАЛЯ ДЛЯ МЕРКУРИ- МЕТРИЧЕСКИХ ТИТРАЦИЙ

И. ВРЖЕШТЯЛ, А. ЙИЛЕК, И. ГАВИРЖ

Вогняная техническая академия, Брно

Выводы

Предложен простой прибор для применения эффекта Тиндаля при меркуриметрических определениях с нитропруссидом натрия в качестве индикатора. Применением этого прибора облегчается и уточняется титрация, как в бесцветных, так и в окрашенных растворах.

Получено в редакции 18-го мая 1953 г.

ÜBER DIE AUSNÜTZUNG DES TYNDALLEFFEKTES BEI MERKURIMETRISCHEN TITRATIONEN

J. VŘEŠŤÁL, A. JÍLEK, J. HAVÍŘ

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Es wurde ein einfaches Gerät zur Ausnützung des Tyndalleffektes bei merkurimetrischen Titrationen vorgeschlagen und zwar mit Natriumnitroprussid als Indikator. Durch die Benützung dieses Gerätes wird eine leichtere und genauere Titration in farblosen sowie in gefärbten Lösungen erzielt.

In die Redaktion eingelangt den 18. V. 1953

LITERATURA

1. Votoček E., Chem. listy 10, 213 (1916).
2. Votoček E., Chem. listy 13, 2, 37, 52 (1919).
3. Votoček E., Chem. listy 31, 500 (1937).
4. Kolthoff I. M., Back A., Chem. Ztrbl. II, 1153 (1922).
5. Herzfeld E., Z. anal. Chem. 115, 127 (1938—1939).
6. Vagda—Kalender, 1932, 159.

Došlo do redakcie 18. V. 1953