

XIII_011

ГОДИШЕН ЗБОРНИК

НА ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ

Книга 12 (1959) № 4

ANNUAIRE

DE LA FAKULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE SKOPJE

Tome 12 (1959) № 4

К. СТАВРИЌ

ОДРЕДУВАЊЕ НА КАРБОНАТИТЕ ВО ГЛИНИТЕ, ВАРОВИЦИТЕ И ДР.

D-r K. STAVRIĆ

DOSAGE DES CARBONATES DANS LES ARGILES, LES SILICATES
CALCAIRES, LES CALCAIRES etc.

СКОПЈЕ — СКОПЈЕ

1961

59

К. Сџабриќ

ОДРЕДУВАЊЕ НА КАРБОНАТИТЕ ВО ГЛИНИТЕ, ВАРОВИЦИТЕ И ДР.

Во стените кои ги разлага сулфурната киселина и другите карбонатни соединенија, јаглендиоксидот може да се одреди волуметриски, со спроведување на настанатиот јаглендиоксид во раствор од бариумов хидроксид со позната нормалност и со титрација на вишокот од базата.

Настанатиот бариумов карбонат, поради неговата мала растворливост во водата, многу малку јонизира.

$Sp_{BaCO_3} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ односно во заситен воден раствор имаме концентрација на јоните $Ba^{++} = CO_3^{--} = 1,05 \cdot 10^{-5}$.

Така во присуство на индикатор фенолфталеин заситениот раствор од бариумов карбонат дава одвај приметно црвено обојување.

Во смес од 0,30 г бариумов карбонат, 50 мл. вода и 3 капки индикатор фенолфталеин доста е да се додадат 1—2 капки 0,01 н раствор хлороводородна киселина за да се обезбои сместа наполно.

Тој факт ни позволява да го титрираме преостанатиот вишок од база во присуство на талогот бариумов карбонат и фенолфталеин со достаточна точност ($1 \cdot 10^{-6}$).

Целиот овај процес треба да се изведе без достап на јаглендиоксидот од атмосферата. Апаратурата што ја употребивме за таа цел ни дава полна заштита во тој поглед; слепите проби тоа ни го потврдуваат.

Опис на апаратурира.

Целата апаратура се состои од 2 ерленмаерици и 3 абсорпциони колони, кои се меѓу себе поврзани со стаклени цевки сл. 1.

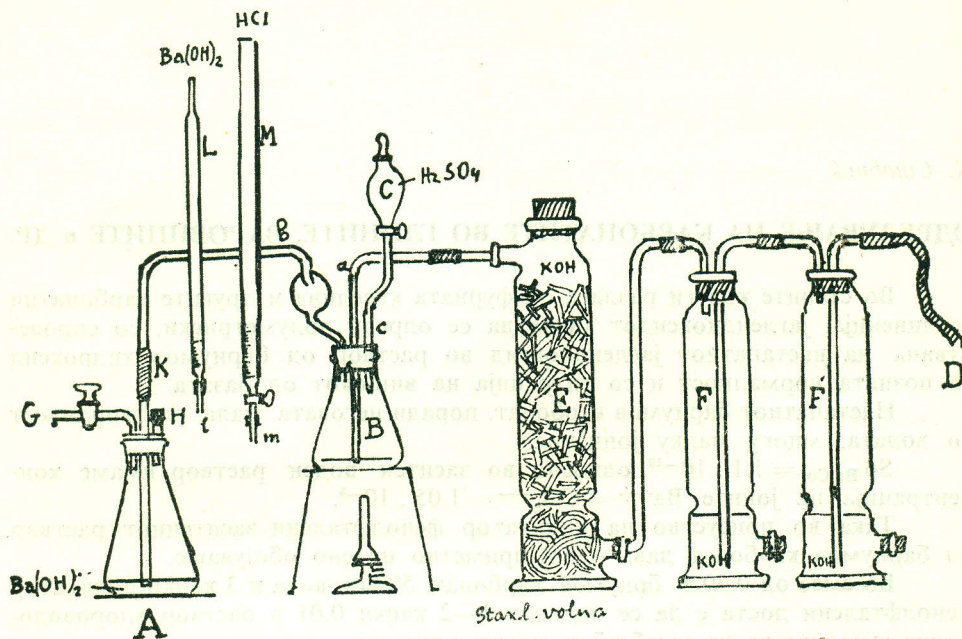
Абсорпционите колони Е, F и F' преку кои минува атмосферскиот воздух имаат за цел да го ослободат воздухот од трагови на јаглендиоксид.

Во колоните F и F' каде има 30% раствор калиумов хидроксид, се врши абсорпција на јаглендиоксидот.

Колоната Е што има на дното стаклена волна, полна со прачки од калиумов хидроксид има за цел да ги отстрани и последните трагови од јаглендиоксид од атмосферскиот воздух.

Ерленмаерицата В од 150—200 мл волумен ни служи за разлагање на карбонатите. Преку гумена тапа со 3 отвори минуваат стаклените цевки а, б, и с. Доводната цевка а достигнува до дното на ерленмаерицата В, одводната цевка б влегува во ерленмаерицата А. Преку третиот отвор минува,

долниот крак од инката С, која ни служи за воведување на сулфурната киселина, потребна за разлагањето на карбонатите. Инката С има волумен 30 ml и е снабдена со стаклено чепче.



Сл. 1

Ерленмаерицата А од 300 мл волумен ни служи за абсорпција на јаглендиоксидот. Таа е исто така снабдена со гумена тапа со 3 отвори, преку кои минуваат доводната стаклена цевка б, која стига до дното на ерленмеерицата А, кратката цевка Н, која се затвора со гумена тапа и ни служи за воведување одреден волумен раствор бариумов хидроксид од позната нормалност, односно за титрацијата на вишокот од бариумовата база со хлороводородна киселина. Растворот бариумов хидроксид се внесува со помош на калибрирана пипета; титрацијата пак со раствор од хлороводородна киселина се врши директно од биретата, чија долна капилара влегува во отворот Н. По внесувањето на некој раствор, цевката Н се исплакнува со неколку капки дестилирана вода. Преку третиот отвор минува цевката G со стаклено чепче, која е во врска со вакуум помпата.

За да се увериме дека апаратурата не пропушта ги затвораме чепчињата С и G и преку гуменото црево D извлекуваме малку воздух. Поради настанатиот вакуум во апаратурата, калиумовата база во колоните F и F' се дига до извесна височина. Ако по неколку минути нивото на течнosta во цевките останува на истата височина, тоа е знак дека апаратурата не пропушта и дека е таа подесна за работа.

За да се ослободи апаратурата и од трагови на јаглендиоксид го отвораме чепчето G со што се приклучува вакуум пумпата; при тоа чепчето С е затворено. Меурчиња од воздух минуваат преку колоните F' и F. Брзината

на текот на воздухот преку апаратурата ја уредуваме така да во секоја секунда минуваат по две меурчиња. За да се очисти апаратурата и од последните, трагови од јаглендиоксид доста е воздухот да минува преку апаратурата со таа брзина петнаесет минути.

Слепа проба

Во ерленмаерицата А, ослободена од трагови од јаглендиоксид, по прекуатувањето на врската со вакуумот, внесуваме преку цевката Н по ред: 70 ml дестилирана вода, 20 ml раствор 0,05 n бариумов хидроксид и 4 капки 1% алкохолен раствор од фенолфталеин. Ја исплакнуваме цевката Н со неколку капки дестилирана вода, после ја затвораме со гумената тапа. Со кружни покрети ја мешаме црвено обојената течност во ерленмаерицата. Гумената цевка К ни дозволува кружни покрети на ерленмаерицата А. Сега ја отвораме цевката Н и претпазливо ја внесуваме во неа капиларата од биретата и ја титрираме бариумовата база со 0,05 n. раствор хлороводородна киселина. При титрацијата, повремено ја извлекуваме биретата, ја затвораме цевката Н и опрезно ја мешаме содржината на ерленмаерицата. Ја завршуваме титрацијата внимавајќи на последната капка, со која ќе се обезбои растворот.

Слепата проба има за цел да ја утврди точно еквивалентноста на двата нормални раствори т. е. на натриумовата база во однос на хлороводородната киселина. Очевидно е дека точноста на резултатите на анализата зависи од точното одредување на слепата проба и од исправната работа на абсорпционите колони. Ја повторуваме слепата проба уште два пати. За таа цел внесуваме во ерленмаерицата А, преку реакционата смес од слепата проба, повторно 20 ml 0,05 n раствор бариумова база и пак титраме со 0,05 n хлороводородна киселина до повторно обезбојување на сместа со последната капка киселина. На истиот начин и по трет пат внесуваме преку реакционата смес 20 ml 0,05 n бариумова база и по трет пат титрираме и ги бележиме добиените резултати, кои треба да се поклопуваат. Ја земаме средната вредност од тие мерења како средна вредност на слепата проба.

Така на пример при титрацијата на слепата проба, под гореопишаните услови ги најдовме следните резултати:

I.	20 ml 0,05034 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$	се обезбојуваат со	20,1 ml 0,05011 n HCl
II.	20 ml 0,05034 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$	„ „	20,1 ml 0,05011 n HCl
III.	20 ml 0,05034 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$	„ „	20,1 ml 0,05011 n HCl

Како што се гледа од примеров, при внимателна работа резултатите се дури и идентични.

Контрола на работата на абсорпционите колони

За да се увериме дека абсорпционите колони работат исправно ќе ја повториме целата постапка на слепата проба, на со таа разлика што после внесувањето на бариумовата база во ерленмаерицата А ќе спроведуваме преку апаратурата за време од 15 минути воздух со брзина од две меурчиња во секунда и по тоа ќе ја титрираме базата. Ако најдените резултати не се поклопуваат со резултатите на слепата проба т. е. ако сега трошиме по малку хлороводородна киселина, значи дека абсорпционите колони се заситени

со јаглендиоксид и ќе треба истите да се наполнат со пресен материјал (калиева база во шипки и во раствор).

Со методата која ја опишуваме се извршени низа мерења кои ја потврдуваат нејзината точност. Како пример ја даваме анализата на чист калциумов карбонат т. е., кој предварително го исушивме на 150°C до константна тежина. Ваков сув калциум карбонат го чуваме и го вагаеме во затворени садови. При температура од 150°C притисокот на јаглендиоксидот за калциумовиот карбонат е под границите на експерименталните грешки.

Одрегување на CO_2 во калциумовиот карбонат

Ерленмаерицата А прочистена од минатиот обит ја поставуваме на своето место. Во ерленмаерицата В, која е претходно ослободена од трагови од јаглендиоксид, брзо и внимателно внесуваме 50 ml дестилирана вода и заедно со садот за вагање (без капакот) околу 0,4000 г сув калциумов карбонат, и веднаш ерленмаерицата повторно ја вклучуваме во апаратурата. Во инката С внесуваме 25 ml сулфурна киселина 1:4, што претставува десет пати повеќе од потребната количина за разлагање на карбонатот.

Ја пробаме повторно непропустливоста на апаратурата. Ако е таа во ред, даваме врска со вакуум пумпата преку чепчето Г.

За да ја исчистиме апаратурата од евентуалните трагови од јаглендиоксид, кои влегле при отворањето на ерленмаериците, спроведуваме повторно преку апаратурата за време од петнаесет минути струја од воздух со брзина од две меурчиња во секунда.

По тоа го затвораме чепчето Г, ја прекинуваме врската со вакуумот и преку отворот Н внесуваме во ерленмаерицата А со ред: 70 ml дестилирана вода, 200 ml раствор 0,05 n бариумов хидроксид и 4 капки 1% алкохолан раствор од фенолфталеин. Со неколку капки дестилирана вода ја чистиме цевката Н и повторно ја затвораме. Повторно го отвораеме чепчето Г, даваме врска со вакуумот и ја уредуваме брзината на воздухот што минува преку апаратурата на две меурчиња во секунда. Сега внимателно го отвораеме чепчето С и пуштаме да тече во ерленмаерицата В капка по капка сулфурната киселина. При тоа треба да се внимава да не дојде до нагла и бурна реакција. По додавањето скоро на целата количина од сулфурна киселина, го затвораме чепчето С. Карбонатот е веќе сиот разложен.

Заедно со струјата од воздух, кој минува преку апаратурата, јаглендиоксидот што се развил од распаѓањето на карбонатот доваѓа во ерленмаерицата А и таму влегува во реакција со растворот на бариумовиот хидроксид и се исталожува како бариумов карбонат.

За да ги отстраниме и последните остатоци од јаглендиоксид, внимателно, преку азбестна мрежа, ја грееме ерленмаерицата В до вриење на течноста во неа. Вриењето треба да трае 3—4 минути. Потоа го прекратуваме греењето и ја оставаме апаратурата да се излади, под струја од воздух со брзина од едно меурче во секунда.

Кога ќе се излади апаратурата, го затвораме чепчето Г и ја прекратуваме струјата од воздух. Ја отвораеме цевката Н и го титрираме вишокот од бариумовата база со 0,05 n раствор хлороводородна киселина до обезбојување на течноста.

Резултатите на мерењата се наоѓаат во границите на експерименталната грешка, како се гледа од следнава табела бр. 1.

ТАБЕЛА 1.

Одвага	CaCO ₃ г	MI 0,05011 n HCl потрошени за:			mval.	CO ₂	CaCO ₃	%	% девијација	M
		одвагата ml	слепата проба ml	разлика ml						
I.	0,4012	4,10	20,10	16,00	0,8017	0,1763	0,4011	99,97	-0,03	
II.	0,3879	4,65	20,10	15,45	0,7742	0,1703	0,3875	99,80	-0,20	+0,18
III.	0,3962	4,35	20,10	15,75	0,7892	0,1736	0,3949	99,68	-0,32	
средна девијација										-0,18%

Одредување на карбонатите во глините

За одредување на карбонатите во глините употребивме одваги од по 1 г. Постапивме на ист начин како и за одредувањето на јаглендиоксидот во калциумовиот карбонат.

По разлагањето на карбонатите во глината со сулфурна киселина и абсорпцијата на настанатиот јаглендиоксид во 0,05 n раствор бариумов хидроксид го титриравме вишокот од бариумовата база и ги добивме резултатите дадени во таблицата бр. 2.

ТАБЕЛА 2.

Одвага	Глина	ml 0,05011 HCl потрошени за:			mval.	CO ₂ %	CO ₂
		одвагата ml	слепата проба ml	разлика ml			
I.	1,000	19,60	20,10	0,50	0,025055	0,0005512	0,055%
II.	1,000	19,60	20,10	0,50	0,025055	0,0005512	0,055%
III.	1,000	16,35	20,10	3,75	0,1879	0,00413	0,41 %
IV.	1,000	16,35	20,10	3,75	0,1879	0,00413	0,41 %

Од експерименталните податоци се гледа дека добиените резултати по оваа метода се во границите на експерименталните грешки.

Самата метода е згодна за вршење анализи во серија. Постапката е проста. Отпаѓа потребата за дупли вагања на абсорпционите колони, монтирање и демонттирање на апаратурата, што ја чини класичната гравиметриска метода компликувана и тешко изводлива.

Експерименталната грешка при оваа постапка е пониска од експерименталната грешка при гравиметриската анализа. Во смес од 0,30 g бариумов карбонат 50 ml сварена дестилирана вода и 4 капки 1% алкохолан раствор од фенолфталеин, додатокот на само 0,1 ml 0,01 n хлороводородна киселина е достаточен за да се обезбодат сместа, што одговара на експериментална грешка од 0,001 миливал, односно 0,02 mg јаглендиоксид. Кај гравиметриската метода на абсорпција и вагање на јаглендиоксидот границата на експерименталната грешка се движи во границите од 0,1 до 0,2 mg.

За да можат да се добиат точни резултати по оваа метода неопходно е потребно да се работи со дестилирана вода, која е предварително со варење ослободена од јаглендиоксидот и која се чува заштитена од јаглендиоксидот од атмосферата.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алексеевски, Е. Б., Количествени анализ. Лењинград 1957.
2. Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie Bd II Stuttgart 1953.
3. Kolthoff—Sandell, Anorganska kvantitativna analiza, Zagreb 1951.
4. Lassieur, A., Analyse des silicates, Paris, 1951.
5. Noll. H., Z. angew. Chem. 1912, str. 998 i 1913 str. 85.
6. Vogel. A., Quantitative Inorganic Analysis, London 1955.

Dr K. Stavrić

DOSAGE DES CARBONATES DANS LES ARGILES, LES SILICATES CALCAIRES, LES CALCAIRES etc.

(Résumé)

On donne la description d'une méthode perfectionnée, rapide et précise, pour le dosage volumétrique des carbonates, qui sont décomposés par l'acide sulfurique.

L'anhydride carbonique dégagé pendant cette décomposition est entraîné au moyen d'un courant d'air débarrassé des traces d'anhydride carbonique et conduit dans une solution titrée d'hydroxyde de baryum, où il se dépose en état de carbonate de baryum. Ensuite au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique titrée, on dose l'excès de l'hydroxyde de baryum, en présence de l'indicateur phénolphthaléine. Cette titration, faite en présence du dépôt de carbonate de baryum, n'a aucune influence négative sur la précision de la titration, car dans un mélange de 0,30 g de carbonate de baryum, 50 ml d'eau distillée, préalablement bouillie et trois gouttes d'une solution alcoolique de 1% de phénolphthaléine, l'addition d'une seule goutte d'acide chlorhydrique 0,01 n. est suffisante pour la décoloration du mélange. Cela correspond à la précision de 0,001 mval ou 0,0022 mg d'anhydride carbonique, limite de précision que l'on ne peut pas atteindre par la méthode, gravimétrique.

Les colonnes d'absorption F et F_i , au fond desquelles se trouve une solution concentrée de lessive de potasse au 30%, ont pour but d'absorber l'anhydride carbonique provenant du courant d'air atmosphérique traversant l'appareillage. La colonne E est remplie de bâtons d'hydroxyde de potassium. Le flacon d'Erlenmeyer B sert pour la décomposition des carbonates, tandis que l'entonnoir à robinet C sert pour l'introduction de l'acide sulfurique. Dans le flacon A on introduit la solution d'hydroxyde de baryum, où l'on fait l'absorption de l'anhydride carbonique provenant de la décomposition du carbonate.

Avant chaque opération on ferme les robinets G et C et le tube H et on s'assure de l'étanchéité de l'appareillage. Par succion d'une petite quantité d'air par le tube élastique D , le niveau de la lessive de potasse dans les tubes des colonnes F et F_i montre à une certaine hauteur, où il doit rester pendant quelques minutes sans tendance de redescendre. On ouvre alors le robinet G relié à la trompe

au vide; on fait passer un courant d'air à la vitesse de deux bulles par seconde, pendant 15 minutes, durée suffisante pour le nettoyage de l'appareillage des dernières traces d'anhydride carbonique.

On ferme le robinet *G*, on ouvre le tube *H*, on y introduit 20 ml d'une solution titrée d'hydroxyde de baryum 0,05 n, 70 ml d'eau distillée bouillie, et trois gouttes d'une solution alcoolique de 1% phénolphthaléine, on rince l'orifice du tube *H* avec quelques gouttes d'eau distillée bouillie, on ferme l'orifice du tube *H*. Le tube élastique de connexion *K* nous permet de remuer le contenu du flacon, par de mouvements circulaires. On ouvre l'orifice du tube *H*, on y introduit le capillaire de la burette contenant la solution titrée d'acide chlorhydrique 0,05 n. On fait la titration jusqu'à la décoloration du liquide, en faisant attention à la dernière goutte. Cette titration nous permet d'établir l'équivalence précise des solutions, ce qui constitue le point de départ pour l'obtention de résultats exacts. On répète la titration encore deux fois au moins. Sur le mélange obtenu après la titration précédente, on ajoute de nouveau 20 ml de solution d'hydroxyde de baryum 0,05 n et encore 2—3 gouttes de phénolphthaléine et on répète la titration. De la même manière on répète la titration pour la troisième fois et on prend la valeur moyenne. (Essai à blanc.)

Pour se convaincre de l'efficacité des colonnes d'absorption, on remplace le flacon d'Erlenmeyer par un autre propre, on fait circuler un courant d'air à la vitesse de deux bulles par seconde, pendant 15 minutes, ensuite on ferme le robinet *G* et on introduit dans le flacon *A* de nouveau 70 ml d'eau distillée bouillie, 20 ml de la solution d'hydroxyde de baryum 0,05 n et trois gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine à 1%. On ouvre de nouveau le robinet *G* et l'on fait passer de nouveau un courant d'air à travers l'appareillage, avec la même vitesse et pendant 15 minutes. On ferme de nouveau le robinet *G* et l'on répète les titrations. Si les colonnes d'absorption fonctionnent bien on doit retrouver les mêmes résultats.

Pour le dosage des carbonates, des argiles etc. on introduit dans le flacon *B* la matière pulvérisée (0,4000 jusqu'à 1,000 g, selon la contenance en carbonates, et on le remet vite à sa place. On introduit dans l'entonnoir *C* 25 ml d'acide sulfurique 1:4. On ouvre le robinet *G* on fait passer un courant d'air à la vitesse de deux bulles par seconde, pendant 15 minutes. Puis, on ferme le robinet *G*, on ouvre le tube *H* et on y introduit 70 ml d'eau bouillie, 20 ml de solution d'hydroxyde de baryum 0,05 n et trois gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine à 1%. On referme le tube *H*, on fait passer de nouveau un courant d'air en raison de 2 bulles par seconde. On ouvre attentivement le robinet *C* et laisse couler dans le flacon *B* l'acide sulfurique goutte à goutte sur le carbonate, en ayant soin d'éviter une réaction brusque. Quand la plus grande partie de l'acide sera écoulée et que le carbonate sera entièrement décomposé, on ferme le robinet *C* et l'on chauffe attentivement le flacon *B* jusqu'à l'ébullition, qui doit durer 3 à 4 minutes. On laisse l'appareil se refroidir sous un courant d'air continu à la vitesse d'une bulle par seconde. Après le refroidissement de l'appareil, on ferme le robinet *G* et l'on procède à la titration de l'excès de la solution de l'hydroxyde de baryum. La différence des millilitres d'acide chlorhydrique 0,05 n usées entre la titration à blanc et cette titration-là nous donne les millival de l'anhydride carbonique contenus dans le carbinat. Le résultats obtenus se trouvent dans les limites des erreurs expérimentales et ils prouvent que la méthode proposée donne des résultats exacts et qu'elle se prête bien à des analyses en séries, grâce à son expéditivité, exactitude et facilité de maniement.