

## ПЛУМБОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОКСАЛОВАТА КИСЕЛИНА С ИНДИКАТОР ХРОМАЗУРОЛ

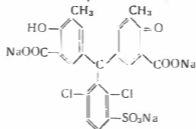
Д. Бакалов, Л. Халачева, М. Щерева, Вл. Лесичков

Известно е, че определянето на оксаловата киселина се извършва класически по метода на Sørensen — Luskow (4,6, 7). При случаи обаче, когато изследваният материал съдържа и други редуциращи вещества, горният метод е неприложим. Това налага да се потърсят подходящи методи за количествено определяне на оксалатни аниони. G. S. Deshmukh, M. G. Varat, Y. L. A. Rao (5) използват плумбометрично титруване на оксалатни аниони при определяне на калциеви катиони: калциевите катиони се утаяват пълно с излишък от натриев оксалат с позната концентрация, като излишъкът от оксалата се титрува остатъчно с разтвор на оловен нитрат при вътрешен индикатор дифенилкарбазон. M. Vancea — M. Volusniuc прилагат плумбометрично титруване за определяне на фосфатни аниони при индикатор дитизон.

При опити за количествено определяне на оксалатни аниони в конкретни ние прибягнахме до плумбометричния метод при използване на индикатор дитизон (2). Получените резултати се оказаха по-високи от очакваните. Ние сметохме, че по-високите стойности се дължат на употребата на индикатора, който се оказа недостатъчно подходящ. Това ни принуди да търсим друг индикатор за плумбометрично определяне на  $C_2O_4^{2-}$ . Изпитахме голям брой индикатори, от които най-подходящ се оказа хромазурола<sup>1</sup>.

Използването на хромазурол като комплексометричен индикатор е препоръчано при определяне на  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ . В силно кисела среда той дава оранжево оцветяване, към рН 5 се получава вишневочервено, а при рН 7 — лимоненожълто оцветяване. В неутрална среда оловните катиони дават с хромазурола млечносино оцветяване с виолетов оттенък.

<sup>1</sup> Представлява 3-фенилметаново багрило със следната формула:



Преходът е ясен. При титруване на  $C_2O_4^{2-}$  с  $Pb(NO_3)_2$  при индикатор хромазурол след свързване на всички  $C_2O_4^{2-}$  до  $PbC_2O_4$  се появява силно оцветяване.

При определяне концентрацията на чиста  $H_2C_2O_4$  използвахме разтвори на оловен нитрат със следните концентрации: М 5, М 10, М 15, М 20, М 50 и М 100. Получените резултати са представени в таблица 1. От тях се вижда, че най-добри резултати се получават при концентрации М 15 и М 20 на  $Pb(NO_3)_2$ .

При работа с моделин разтвори, съдържащи и други катиони и аниони,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $NH_4^+$  не оказват влияние при анализа. Пречещи се явяват  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , и  $MoO_4^{2-}$ , аниони. За отстраняването им приложихме метода на Д. Бакалов (1). Резултатите са представени в таблица 1.

За да проверим приложимостта на метода в присъствие на редуциращи вещества, използвахме моделин разтвори, които наред с  $C_2O_4^{2-}$  съдържат и нитритни аниони. Резултатите са представени в таблица 2. Там също са представени резултатите от определяне на оксалатни аниони в сравнително широки граници относно концентрацията им.

### Материал и методика

0,5% алкохолен разтвор на хромазурол, разтвори на  $Pb(NO_3)_2$  — М/5, М/10, М/15, М/20, М/50, М/100; 3% амоняк, 10%  $HNO_3$ , наситен разтвор на  $CH_3COONa$  и моделин разтвори на  $H_2C_2O_4$ .

В присъствие на пречещи аниони  $C_2O_4^{2-}$  се утайват с наситен разтвор на  $CH_3COONa$ . След 5—10 мин престой утайката се филтрира през количествен филтър (синя лента), промива се двукратно с дестилирана вода, съдържаща  $CH_3COONa$ , а след това с чиста дестилирана вода до отстраняване на пречещите аниони. Измитата утайка се разтваря във възможно малко количество гореща 10%  $HNO_3$ , разрежда се до определен обем, при което се съблюдава условието в 1 мл от разтвора да се съдържа не по-малко от 0,5 мг  $C_2O_4^{2-}$ .

Определенията извършихме върху проби от 2 мл. Към всяка проба се прибавят 0,1 мл 0,5% алкохолен разтвор на хромазурол и при непрекъснато бъркане се неутрализира на капки с 3% амоняк до появяване на чисто жълтолимоново оцветяване, т. е. до рН 7, непосредствено преди титруването. Титруването се извършва със скорост 95 капки в минута при непрекъснато бъркане (ръчно или с магнитна бъркалка), за да се даде възможност за пълното протичане на утаечната реакция. Краят на процеса се установява по изгубване на жълтия оттенък в надстоящата течност и установяване на млечносин цвят с виолетов оттенък.

Изчисления:

На 1 мл	М/5	$Pb(NO_3)_2$	отговарят	0.0176 г	$C_2O_4^{2-}$
На "	М/10	"	"	0.0088 г	"
На "	М/15	"	"	0.0066 г	"
На "	М/20	"	"	0.0044 г	"
На "	М/50	"	"	0,00176 г	"
На "	М/100	"	"	0.00088 г	"

### Резултати

Резултатите от извършените определения са показани в таблиците 1 и 2.

В таблица 1 А е показана точността на определянето на  $C_2O_4^{2-}$  с разтвори на оловен нитрат с различни концентрации. Най-голяма точност се постига

Таблица 1

№ на пробата	Взето коли- чество мг/мл	Определения в мг/мл											
		плумбометрично											
		с М/5	разлика	с М/10	разлика	с М/15	разлика	с М/20	разлика	с М/50	разлика	с М/100	разлика

## А — определяне на чиста оксалова киселина

І до средно 10	0,76	0,768	0,958	+0,180	0,715	-0,049	0,743	-0,019	0,743	-0,026	0,65	-0,084	0,65	-0,118
Средно квадратично отклонение				±0,06		±0,023		±0,0092		±0,010		±0,037		±0,053

Б — Определяне на оксалатни аниони в присъствие на Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, a<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Средно	2,65	2,615	2,66	+0,025	2,54	-0,009	2,58	-0,0038	2,36	-0,26				
Средно квадратично отклонение				±0,059		±0,023		±0,0041		±0,082				

Таблица 2

Взето колич. мг/мл	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -	11,40			28,48				62,80				114,00			
		0	1,12	2,24	0	1,12	2,24	3,36	0	1,12	2,24	3,36	0	1,12	2,24	3,36
Перманганомет. определение		11,1	14,05	17,90	28,45	39,60	46,50	46,62	62,77	69,05	71,85	79,30	114,10	126,40	138,40	120,60
Плумбометрич. определение		11,4	11,57	11,47	28,54	28,63	28,46	28,76	63,04	62,39	63,16	62,71	114,00	113,31	113,41	113,60
Разлика спрямо взе- тото колич. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,00	+0,17	+0,07	+0,06	+0,15	-0,02	+0,28	+0,76	+0,41	+0,64	+0,09	+0,00	-0,69	-0,59	-0,4	
Средно квадр. откло- нение		±0,01	±0,12	±0,07	±0,07	±0,10	±0,01	±0,19	±0,29	±0,17	±0,24	±0,08	±0,09	±0,25	±0,19	±0,13

при работа с концентрации М 15 и М 20. Представени са средните резултати от 10 определения с всеки вид разтвор.

В таблица 1 Б са показани резултатите от определянето на  $C_2O_4^{2-}$  в разтвори, съдържащи непечени катиони. Резултатите са средни аритметични от 11 определения с М 5; 16 — с М 10; 25 — с М 15 и 15 — с М 20  $Pb_3(NO_3)_2$ . Поради неточността на работата с разтвори с М 50 и М 100 по-нататъшните проби с тях бяха изоставени.

В таблица 2 са представени данни за пригодността на метода за определяне на  $C_2O_4^{2-}$  при концентрации от 11,40 до 11,400 мг/мл  $H_2C_2O_4$ , както и за независимост на плумбометричното определение на оксалатните аниони от наличието на редуциращи вещества.

### Обсъждане

Прилаганият от нас индикатор за плумбометрични титрувания се оказва подходящ за титруване на оксалова киселина при концентрации от 0,76 до 114 мг/мл както на чиста киселина, така и в присъствие на редуциращи вещества (нитрити). Точността на метода е най-голяма при концентрации между 0,76 и 63 мг/мл. При останалите концентрации тя е достатъчно добра, но с немного по-големи точности. Влиянието на нитритите е незначително и може въобще да се пренебрегне.

В резултат на това ние смятаме, че индикаторът хромазуrol е напълно подходящ за плумбометрично определяне на оксалова киселина и оксалати в различни материали.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бакалов, Д. — *Здравен фронт*, 1964, 1. — 2. Бакалов, Д., М. Щерева, Л. Халачева и др. — *Научни трудове на ВМН — Варна*, 1963. — 3. Комплексометрические индикаторы преста „Сюз реактив“, Москва, 1963. — 4. Веккертс, Н. *Die Methoden der Massanalyse*, Braunschweig, 1913, 614. — 5. Дешшичек, Г. С., М. Г. Варат, Ж. Л. Рао. — *Zeitschr. anal. Chem.*, 1961, 79, 1, 18. — 6. Luskow, C. — *Zeitschr. anal. Chem.*, 1887, 26, 9. — 7. Sörensen, S. P. I. *Zeitschr. anal. Chem.* 1903, 7, 352.

### ПЛУМБОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСАЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИНДИКАТОРОМ ХРОМАЗУРОЛ

Д. Бакалов, Л. Халачева, М. Щерева, Вл. Лесничков

### РЕЗЮМЕ

Описывается метод для количественного определения оксальной кислоты при помощи азотнокислого свинца при индикаторе хромазуrol. Предлагаемый индикатор дает более хорошие результаты, в сравнении с дифенилкарбазоном и дитизионом.

Подробно изучено влияние мешающих и немешающих ионов. Установлены оптимальные концентрации  $C_2O_4^{2-}$  ионов, при которых определение является самым точным.

Редуцирующие вещества не мешают определению.

Метод является подходящим для количественного определения оксальной кислоты и оксалатов в разных материалах.

## PLUMBOMETRIC DETERMINATION OF OXALIC ACID WITH CHROMAZUROL

*D. Bakalov, I. Halacheva, M. Shtereva, Bl. Lesicilko*

### S U M M A R Y

Description is made of a method for determination of oxalic acid with lead nitrate in the presence of chromazurol. The indicator proposed yields better results as compared to diphenylcarbazon and dithison. The influence of the inhibiting and indifferent ions is studied in detail. The optimal concentrations are established of  $C_2O_4^{2-}$  ions at which the estimation proves to be most accurate. Reducing substances do not hinder the essay. The method is very suitable for determination of oxalic acid and oxalates in various materials.