

UNIVERSITÄT IN RIGA

WISSENSCHAFTLICHE
ABHANDLUNGEN

NEUE FOLGE DER ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

KLASSE DER CHEMISCHEN FAKULTÄT

UNIVERSITĀTE RĪGĀ

ZINĀTNISKIE
R A K S T I

LATVIJAS UNIVERSITĀTES RAKSTU TURPINĀJUMS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

BAND **1.** SĒJUMS

Nr. 1

A. ĶEŠĀNS

**Kvantitatīvā litija noteikšana
fosfātu analizēs**

RIGA
LATVJU GRĀMATA
1943

UDK546

Ke 860

8

$\frac{pLW}{144K}$

1393 106.94

ЛВЛ 893 10.000 1988

LU ZINETSKA
BIBL
93-7748

Kvantitatīvā litija noteikšana fosfātu analizēs.

A. Kešāns.

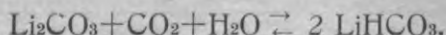
Kādā manā iepriekšējā darbā¹ bija aprakstīts jauns paņēmiens fosfātu analizēs, atdalot iepriekš fosforskābi bismuta fosfāta veidā, lai pēc tam kvantitatīvi noteiktu analīzes kationus. Sārmu metāliem tur šis paņēmiens bija pielāgots tikai nātrijam un kalijam. Tagad, rodoties vajadzībai, papildināju savu iepriekšējo darbu un izstrādāju noteikumus arī litija fosfāta analīzei. Reizē ar to man ir izdevies paātrināt analīzes gaitu, lietojot jauna veida kratāmo mašīnu, kā arī uzlabot analīzes rezultātus, iztvaicējot šķīdumus speciālā tvaicējamā kolbā. Abi šie jaunievedumi ir aprakstīti šā darba beigās.

Izstrādājot noteikumus litija fosfāta analīzei, pieturējos pie manis agrāk lietotām normām, un arī darba plāns bija tāds pats kā nātrijam un kalijam, proti:

- 1) analīzes tilpums, atdalot PO_4''' , pēc atšķaidīšanas ar ūdeni, bija ap 100 cm^3 un brīvās slāpekļskābes koncentrācija ap $0,5 \text{ n}$;
- 2) litija un P_2O_5 daudzums analīzē bija ap 100 mg no katra;
- 3) kaitīgo anionu Cl' vai SO_4'' daudzums analīzē arī bija ap 100 mg ;
- 4) par reaģentu lietoju sausu BiONO_3 , pieliekot to mazām porcijām $5-10$ minūšu laikā;
- 5) galveno PO_4''' nogulsnešanu izdarīju dažādos apstākļos, lai atrastu labvēlīgākos atdalīšanas noteikumus, proti: koncentrētā, 5 n slāpekļskābē, tā istabas temperatūrā, kā karstumā (apm. 100°C), un atšķaidītā, $0,5 \text{ n}$ slāpekļskābē, arī istabas temperatūrā un karstumā.

Litija karbonāta tīrīšana.

No litija sālim praktiskai lietošanai visērtākā ir litija karbonāts. Pirkta sāls bija ļoti sīkkristalliska un ne visai tīra. To tīrīju, pārvēršot par bikarbonātu un pēdējo karstumā atkal sadalot. Litija bikarbonāts ir pazīstams tikai ūdens šķīdumā; tas šķīst daudz lielākā mērā nekā karbonāts, bet karbonāts šķīst karstā ūdenī mazāk nekā aukstā. Sīkkristallisko tirgus sāli suspendēju aukstā, ar CO₂ gāzi piesātinātā ūdenī un šķīdumu ar nogulsnēm atstāju līdz otrai dienai zem CO₂ gāzes spiediena pie Kipa aparāta. Otrā dienā šķīdumu filtrēju un bikarbonātu sadalīju, karsējot uz ūdens vannas.



Vienā paņēmienā ar 500 cm³ šķīduma var pārkristalizēt tikai 1—2 g. Atkārtojot ar filtrātu šo operāciju vairākas reizes un kristalizējot uz sākumā iegūtiem kodoliem, var izaudzēt mirdzošus, smilšu graudiem līdzīgus litija karbonāta kristallus. Tanīs nav kristallūdens, tie nav higroskopiski un pēc žāvēšanas 100° temperatūrā ir pilnīgi sausi. Iegūtā preparāta tīrumu pārbaudīju, pārvēršot to par sulfātu:

- 1) 482,0 mg Li₂CO₃ deva 716,4 mg Li₂SO₄ : 99,92% ;
- 2) 566,0 mg Li₂CO₃ deva 841,7 mg Li₂SO₄ : 99,99%.

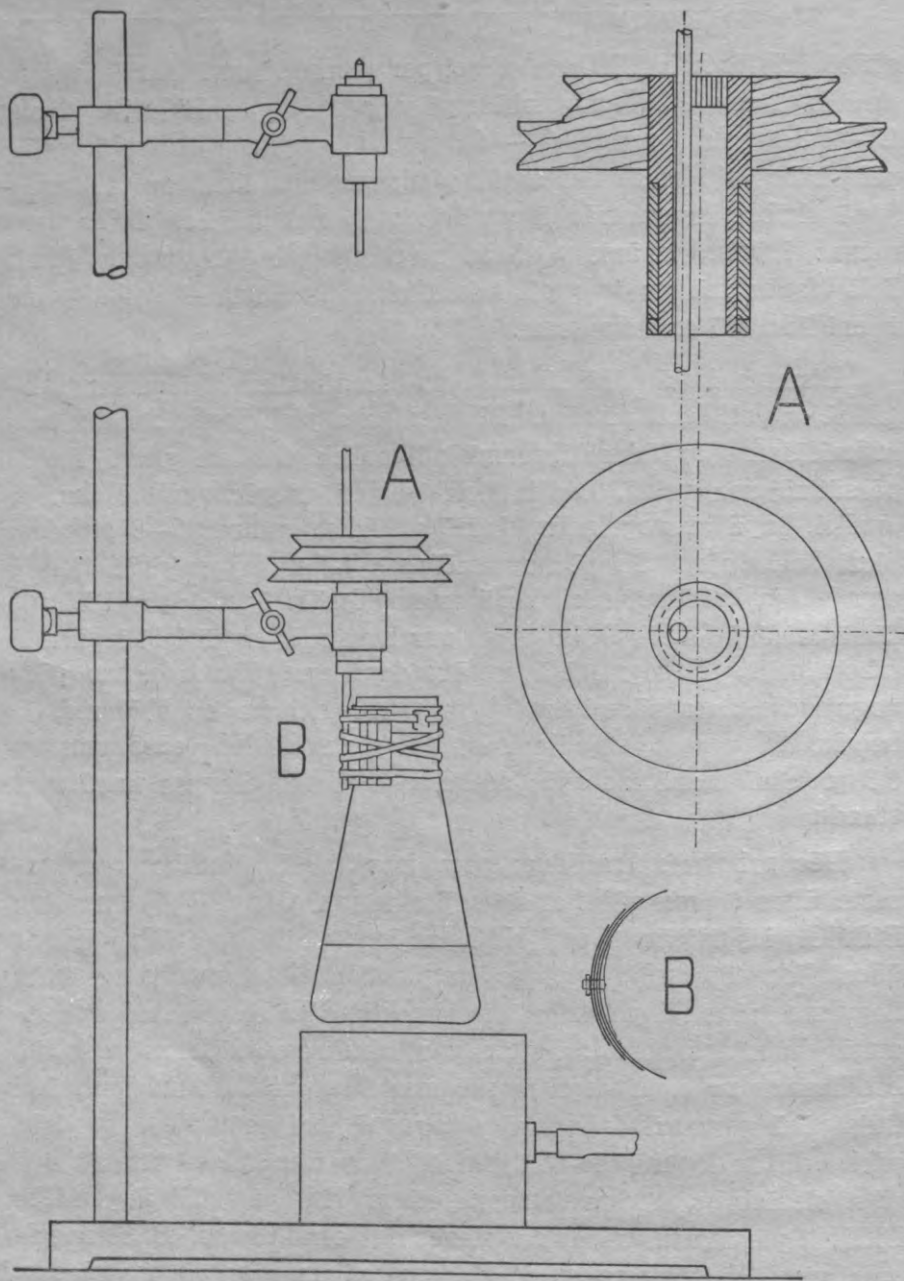
Fosfāta atdališanas gaita.

No pārkristalizētā un 100° temperatūrā izžāvētā litija karbonāta precīzi iesvēru 0,4—0,65 g ar 0,1—0,12 g Li, samaisīju to ar 0,17 g (NH₄)₂HPO₄ (=0,1 g P₂O₅) un izšķīdināju aplēstā daudzumā 5 n slāpēkļskābes. Analizē vēl ievadīju Cl' vai SO₄'' ionus, arī apmēram 0,1 g daudzumā, lai noskaidrotu, vai šie bieži lietotie aniōni, kas nogulsnējas kopā ar BiPO₄ kā bazisks Bi chlōrīds un bazisks Bi sulfāts, nerauj Li līdzīgi nogulsnēs. Slāpēkļskābes daudzums katrreiz bija tāds, lai pēc litija karbonāta neitrālizēšanas vēl paliktu pāri 10 cm³ 5 n slāpēkļskābes, kas pēc analīzes atšķaidīšanas ar ūdeni līdz 100 cm³ dotu apmēram 0,5 n šķīdumu. Tāpat nogulsnēšanai lietotais BiONO₃ daudzums bija tāds, lai pēc PO₄''' , Cl' vai SO₄'' nogulsnēšanas analizē vēl paliktu pāri apmēram 0,5 g slāpēkļ-

skābē izšķīduša BiONO_3 . Aplēsei par pamatu ņemti agrāk iegūtie skaitļi: 1 mg PO_4^{3-} nogulsnešanai vajaga 3,1 mg BiONO_3 , 1 mg Cl^- —8,2 mg un 1 mg SO_4^{2-} — 6,2 mg. Ja reaģentu pielika 5 n slāpēkšķskābes šķīdumā, tad analīzes tilpums bija tikai ap 10 cm^3 ; šādā skābes koncentrācijā gandrīz viss pieliktais BiONO_3 daudzums izšķīst, iekāms parādās nogulsnes; bet nogulsnes izkrit lielā daudzumā un ir rupji kristalliskas, kad analīzi atšķaida ar ūdeni līdz 100 cm^3 tilpumam.

Bismuta fosfāts, kā zināms², no pārsātinātiem šķīdumiem kristalizējas ļoti lēni, dienām. Pēc reaģenta pielikšanas un analīzes atšķaidīšanas ar ūdeni šķīdumā vēl paliek daži miligrami BiPO_4 pārsātinājuma veidā, kas izkristalizējami ar *pēcnogulsnešanu*, ja analīzi, kopā ar nogulsnēm, karsē uz ūdens vannas 6—8 stundas, bieži saskalojot. Šo pēcnogulsnešanas laiku var saīsināt līdz 1 stundai, ja karstu analīzi, kopā ar nogulsnēm, krata speciālā kratāmā mašīnā (1. zīm.), ko viegli var konstruēt katrā labi iekārtotā laboratorijā. Nenogulsnētā fosfāta daudzums pēc izdarītas pēcnogulsnešanas nepārsniedz 0,1 mg P_2O_5 100 cm^3 -os šķīduma, ja brīvās HNO_3 koncentrācija ir ap 0,5 n un BiONO_3 pārākums ap 0,5 g. Šinī darbā izdarītās analīzes visas tika karstas kratītas 1 stundu.

Pēc pabeigtas kratīšanas nogulsnes atdalīju, filtrējot caur parasto filtru un mazgājot ar 50 cm^3 silta mazgājamā šķidrums (1 g BiONO_3 , izšķīdināts 5 cm^3 HNO_3 ar īp. sv. 1,4 un atšķaidīts ar ūdeni līdz 400 cm^3), to pilinot ar pipeti uz filtra malām. Fosfāta nogulsnes pirmajās analizēs tika izmeklētas Li noteikšanai, bet rezultāti bija apšaubāmi: litijam nav labu nogulsnešanas reakciju, bet liesmas reakciju viegli maskē mazi Na, pat Ca daudzumi. Vai litijs vērā ņemamā daudzumā nav rauts līdz nogulsnēs, to nācās pārbaudīt ar kvantitatīvu litija noteikšanu filtrātā. Šai nolūkā filtrātu piesātināju istabas temperatūrā ar H_2S gāzi, lai nogulsnetu BiONO_3 pārākumu, un atstāju stāvēt līdz otrai dienai. Bi_2S_3 nogulsnes viegli filtrējamas un viegli izmazgājamas ar 50 cm^3 ūdens, kurā mazā mērā ir H_2S .



(I. zím.)

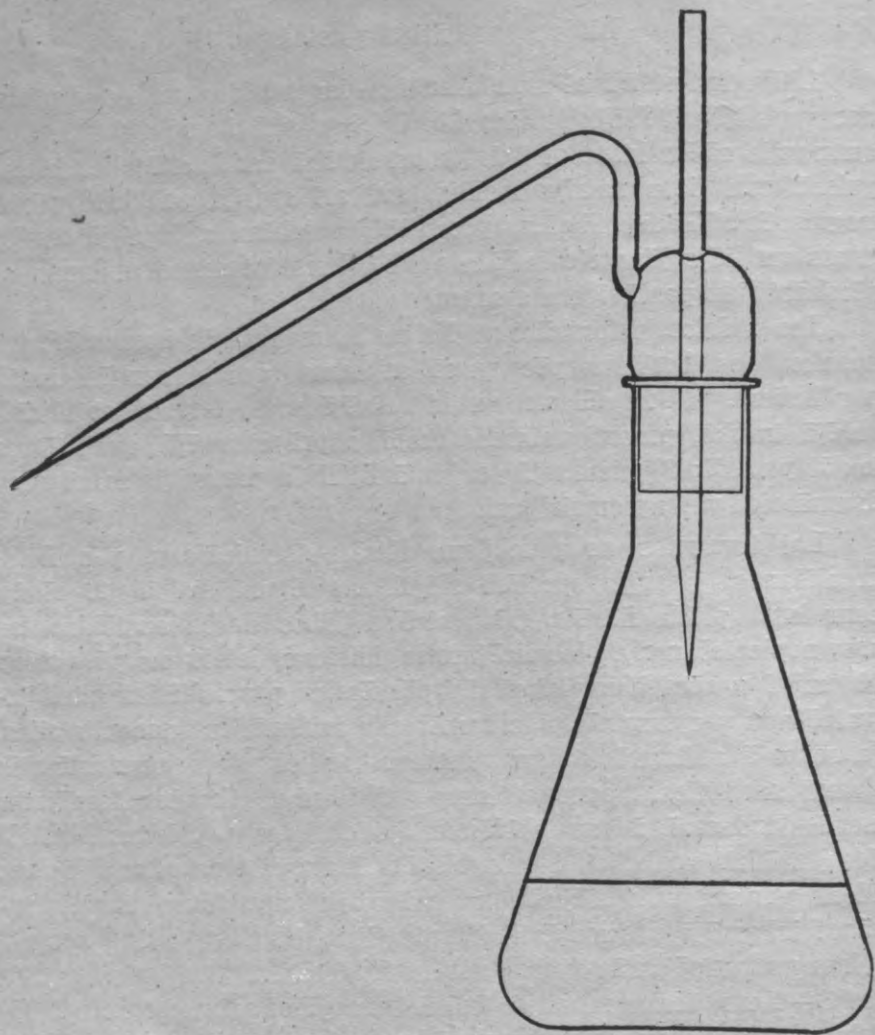
Litija kvantitatīvā noteikšana.

Litija kvantitatīvai noteikšanai neder neviena no nogulsnešanas reakcijām. Litija fosfāts Li_3PO_4 , kas tirā ūdenī šķīst 1:2500, ammonija sālim klātesot šķīst stipri lielākā daudzumā; bet ja nogulsnešanai lieto natrija fosfātu, tad arī natrijs pa daļai pāriet nogulsnēs³. Tādēļ filtrāts, pēc Bi_2S_3 atdalīšanas, bija jāiztvaicē sauss un litijs jānoteic sulfāta veidā⁴, karsējot sauso atlikumu ar sērskābi līdz pastāvīgam svaram.

Jau atdalot fosforskābi no Na un K, man nācās konstatēt⁵, ka, nosakot šos kationus pēc sausa atlikuma svara, rezultāti iznāk par lieliem. Kļūdu cēlonis var būt divējāds: 1) iztvaicējot filtrātu vaļējā traukā, parasti velkmes skapī, stiprā caurvējā, analizē var iekļūt putekļi; 2) pieliktajā reaģentā BiONO_3 parasti ir mazā daudzumā citu vielu piemaisījumi.

Lai izvairītos no putekļiem, filtrāta iztvaicēšanu, pēc Bi_2S_3 atdalīšanas, izdarīju speciālā slēgtā tvaicējamā kolbā (2. zīm.), caur kušu plūda filtrēta gaisa strāva (labos darba apstākļos tas nav nepieciešams!). Iztvaicējamam filtrātam ieteicams pielikt ap 10 cm^3 2 n sērskābes, lai nitrāti pārvērstos par sulfātiem; tad iztvaicēšanu var turpināt, līdz kamēr sāk sublimēties ammonija sālis. Ja sausajā atlikumā ir daudz ammonija nitrāta, tas karstumā sāk strauji sadalīties. Sauso atlikumu izšķīdināju cik vien iespējams mazā daudzumā ūdens, šķīdumam pieliku dažus pilienus NH_4OH līdz baziskai reakcijai, lai nogulsnētu bismuta zīmes, uzsildīju uz ūdens vannas un filtrēju caur pavisam maziņu filtru, filtrātu savācot izkarsētā un nosvērtā kvarca tīģelī (kausenī). Analīzes atliekas no tvaicējamās kolbas var izvākt, ielaižot tanī vairākas reizes $3-4 \text{ cm}^3$ ūdens un ar šo ūdeni izmazgājot arī mazo filtru. Tīģeļa saturu iztvaicēju sausu uz ūdens vannas, tad uz mazas liesmiņas izkūpināju ammonija sālis un galīgi izkarsēju elektriskā krāsnīņā tikko manāmā sarkankvēlē līdz pastāvīgam svaram.

No otra kļūdu avota — piemaisījumiem BiONO_3 sastāvā, kas nav nogulsnējami ar H_2S un NH_4OH , nebija iespējams citādi izvairīties, kā izdarot pāris noteikšanas ar visiem reaģentiem, bet bez litija. Tādā kārtā atrastā korrektūra ir ieviesta aplēsē. Pirmās desmit analizēs korrektūra bija $0,49 \text{ mg}$ uz 2 g BiONO_3 ; pēdējās



(2. zīm.)

četrās analizēs bija cits BiONO_3 preparāts ar korektūru 0,40 mg uz 2 g reaģenta.

Iegūtie rezultāti sakopoti tabulā; pirmajā ailē ir parādīts analīzes tilpums un skābes normālītāte galvenās nogulsnēšanas laikā; „k” nozīmē karstu, „a” aukstu nogulsnēšanu.

Tabula.

№	HNO ₃ skābes tūpums cm ³ koncentrācija, reagentu pieļiekot	Analīzes sastāvs		Reāģenti		Atrasts Li			Vajaga būt mg	± Δ mg	
		Li ₂ CO ₃ mg	(NH ₄) ₂ HPO ₄ mg	Cl' vai SO ₄ '' mg	BiONO ₃ g	H ₂ O cm ³	pēc sausā at- likuma svāra mg	korrektūra mg			galīgais daudzums mg
1.	10 cm ³ 5 n k.	570,8	170	—	1,0	90	107,08	-0,25	106,83	107,24	-0,41
2.	10 cm ³ 5 n a.	562,1	174	—	1,0	90	105,86	-0,25	105,61	105,60	+0,01
3.	10 cm ³ 5 n k.	649,0	170	Cl': 107	2,0	90	121,50	-0,49	121,01	121,93	-0,92
4.	10 cm ³ 5 n k.	633,3	171	SO ₄ ': 105	1,7	90	118,44	-0,42	118,02	118,98	-0,96
5.	10 cm ³ 5 n a.	646,6	170	Cl': 105	2,0	90	121,60	-0,49	121,11	121,48	-0,37
6.	10 cm ³ 5 n a.	656,8	175	SO ₄ ': 105	1,7	90	123,20	-0,42	122,78	123,39	-0,61
7.	100 cm ³ 0,5 n k.	601,6	172	Cl': 105	2,0	—	113,37	-0,49	112,88	113,02	-0,14
8.	100 cm ³ 0,5 n k.	624,0	173	SO ₄ ': 105	1,8	—	117,60	-0,44	117,16	117,23	-0,07
9.	100 cm ³ 0,5 n a.	612,9	175	Cl': 107	2,0	—	115,61	-0,49	115,12	115,14	-0,02
10.	100 cm ³ 0,5 n a.	609,6	175	SO ₄ ': 105	1,7	—	114,50	-0,42	114,08	114,52	-0,44
11.	100 cm ³ 0,5 n k.	670,0	160	Cl': 105	2,0	—	126,36	-0,40	125,96	125,87	+0,09
12.	100 cm ³ 0,5 n k.	547,8	165	Cl': 107	2,0	—	103,07	-0,40	102,67	102,91	-0,24
13.	100 cm ³ 0,5 n k.	639,2	170	SO ₄ ': 105	1,7	—	120,39	-0,34	120,05	120,09	-0,04
14.	100 cm ³ 0,5 n k.	647,1	165	SO ₄ ': 105	1,7	—	123,57	-0,34	123,23	123,57	-0,34

Rezultātu iztirzājums.

No tabulas ir redzams, ka no sešiem mēģinājumiem, kad fosfāta atdalīšana izdarīta koncentrētā šķīdumā (5 n HNO₃ un apm. 10 mg Li/cm³), tikai vienā gadījumā (2. analīze) ir bijis labs rezultāts, un tad nav bijis klāt ne Cl⁻, ne SO₄²⁻ iōna. Pārējos piecos gadījumos rezultāti ir par 0,3—0,8% par maziem. Tas pats, tikai lielākā mērā, agrāk novērots arī, atdalot fosforskābi no nātrija un kalija. Tāpat, kad fosfāta atdalīšana no litija ir izdarīta atšķaidītā šķīdumā (0,5 n HNO₃ un apm. 1 mg Li/cm³), sešos gadījumos rezultāti ir tuvu teorētiskiem, un tikai divos gadījumos (10. un 14. analīze), kad analīzē bija klāt SO₄²⁻ iōns, rezultāti ir par 0,3—0,4% par maziem. Visumā litijs izturas tāpat kā nātrijs un kalijijs.

Secinājums.

Fosforskābes atdalīšanu no litija BiPO₄ veidā ieteicams izdarīt karstā 0,5 n slāpekļskābes šķīdumā; litija koncentrācija nav vēlama lielāka par 1 mg Li/cm³. Anīoni Cl⁻ un SO₄²⁻ nav kaitīgi, ja to daudzums nepārsniedz 100 mg visā analīzē un ja to nogulsnešanai ir pielikts vajadzīgais BiONO₃ pārākums. Reaģents BiONO₃ iepriekš jāanalīzē un jānosaka tanī piemaisījumu daudzums, kas nav nogulsnējami ar H₂S un NH₄OH, un tā atrastā korektūra ievadama aplēsē.

Kratāmā mašīna kvantitatīvām nogulsnešanām.

Kratāmais mechanisms ir šāds: ņemts divpakāpienu koka skrīmelis A ar apm. 8 cm lielāko diametru. Skrīmelī nostiprināta vidū caura metalla ass, kas griežas laboratorijas statīva spīlēs iespīestā aptverē. Cauri asij ar koka ieliktni *ekscentriski* izlaista apm. 5 mm resna un 70 cm gara stieple. Stieples augšgals cieši iespīlēts tā paša statīva augšējās spīlēs, bet apakšgalā stieplei piekniedēta no elastīgiem skārđiņiem ieapaļi saliekta lāpstīņa B, pie kuŗas ar gumijas lenti piestiprina kōnisku platkakla kolbu ar analīzi. Zem kolbas var novietot Ostvalda krāsnīņu.

Kad skrīmelim liek griezties, pieslēdzot to ar transmisiju laboratorijas motoram, stieples apakšgals, negriezdamies ap savu

asi, apraksta aploci, kuņas diametrs ir apm. 1 cm; no tam rodas kustība, kādu izdara ar roku, kad saskalo kolbas saturu. Kolbā esošais šķidrums ātri plūst apkārt gar kolbas sienām un labi sajaucas ar nogulsniem.

Pa kratīšanas laiku analīzei var pielikt arī reaģentu ar pipeti vai, vēl labāk, caur piltuvi, kuņas kātiņš izvilks par tievu, garu kapillāri. Kapillāri divreiz saliec tā, lai tās gals atrastos kolbā ar analīzi, ja piltuvi ieliek statīva gredzenā (zīmējumā nav parādīta).

Tvaicējamā kolba.

Kōniskai šaurkakla kolbai pieslīpēts stikla aizbāznis ar pievada un novada caurītēm, kuņu gali sašaurināti par kapillārēm. Kolbu karsē uz Ostvalda krāsnīņas virs parastā metalla sietiņa un velk caur to filtrēta gaisa strūklu, pieslēdzot novadcaurīti sūkņim. Abas kapillāres aizkavē strauju spiediena maiņu kolbā, tādēļ šķidrums izgaro ļoti vienmērīgi un neburbuļo. Gaisu filtrē caur vates kušķi, ko iebāž pievada caurītē.

Šķidruma daudzums kolbā var būt līdz $\frac{1}{3}$ no tās augstumā. Gaisa strūklas stiprumu norēgulē tādu, lai uz šķidruma virsas būtu redzama maza bedrīte. Sildot jāraugās, lai šķidrums nesāktu vārīties. Ja kolba ir no pyrex-stikla, tad iztvaicēšanu var turpināt, līdz kamēr sāk sublimēties ammonija sālis.

LITERĀTŪRA.

¹ A. Kešāns. Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat. Acta Universitatis Latviensis, Chem. I, 65—126 (1929).

² Ibidem, 69.

³ Treadwell, Quantitative Analyse, 22 (1922).

⁴ Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie, 1927. Lithium, 65.

⁵ A. Kešāns, Acta Univ. Latviensis, Chem., I, 86 (1929).

Die quantitative Bestimmung von Lithium bei Phosphatanalysen.

A. Kešāns (*Keschān*).

Zusammenfassung.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit¹ wird gezeigt, daß die Abscheidung der Phosphorsäure von Lithium nach der Wismutmethode bewirkt werden kann. Die schädlichen Chlor- und Sulfationen werden, wenn sie in kleinen Mengen (bis 100 mg) zugegen sind, durch Anwendung eines ausreichenden Überschusses an BiONO_3 mit ausgefällt, ohne daß das Lithium in den Niederschlag mitgerissen wird; die Bedingungen dazu sind: die Fällung der H_3PO_4 muß in heißer 0,5 n salpetersauren Lösung vorgenommen werden und die Konzentration von Lithium nicht 1 mg/cm^3 übersteigen.

Da das BiPO_4 sehr langsam zur Kristallisation gelangt² und nach der früher ausgearbeiteten Methode die Analyse 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt werden sollte, hat der Verfasser eine sehr einfache Schüttelmaschine (Abb. 1) konstruiert, die das Schütteln in heißem Zustande gestattet; damit wird die vollständige Ausfällung von BiPO_4 in 1 Stunde zustande gebracht. Dieselbe Schüttelmaschine kann auch für andere quantitative Fällungen mit Vorteil benutzt werden.

Um die Verschmutzung der Analyse durch Flugstaub in Abzugschränken zu verhindern, verdunstet der Verfasser die Lösungen in einem geschlossenen Kolben, durch den ein filtrierter Luftstrom gesaugt wird (Abb. 2). Eine weitere Fehlerquelle hat der Verfasser in kleinen Verunreinigungen des Reagenten — Bismutum subnitricum — entdeckt. Diese müssen in Blindversuchen bestimmt und beim Berechnen der Analysen in Abzug gebracht werden.

10,-

LU bibliotēka



220040904

31965

KP $\frac{LW}{144K}$

AFV Nr. II/00854. Eksemplāru skaits 1100. Papīrs iespīestamais H1c 45 kg, 67 × 95 cm, no Jaunciema papīra fabrikas. Iespiests un brošēts Latvijas vērtspapīru spiestuvē 1943. g. Nr. 24609. V1131.