

způsoben hlavně vyluhováním vápníku a hořčíku. Vyluhovací efekt je zvláště nápadný u velmi zředěných roztoků EDTA, kde se při mikrotitracích sebumenší změna titru významně projeví. Pro zředěné roztoky doporučuje Flaschka a Sadek [9] užívat jen polyethylenové láhve. Tak 0,001M roztok EDTA v polyethylenových lahvích nezměnil titer ani po 44 dnech, kdežto roztok ve skleněných lahvích jevil pokles titru na 0,97 až 0,915, podle jakosti skla.

5.2.3 Stanovení titru roztoků EDTA

Pro stanovení titru roztoku EDTA byla navržena řada základních látek. Doporučován byl hlavně uhličitán vápenatý, který lze získat velmi čistý, lze jej snadno vysušit a není hygroskopický. Nevhodný je síran hořečnatý $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, který snadno větrá. Dobře definovaný preparát udržíme v exsikatoru nad směsí 5 hmotn. dílů heptahydrátu a 1 hmotn. dílu vody [10]. Doporučeny byly i velmi čisté kovy jako měď, zinek, nikl atd., které však mají nízký ekvivalent a jejich povrch není prost kyslíčnicků. Z kyslíčnicků byly navrženy kyslíčnick zinečnatý a rtuťnatý, které jsou dobře definovány.

Za nejvhodnější nutno považovat chlorid nebo dusičnan olovnatý [11]. V naší laboratoři se osvědčil hlavně dusičnan olovnatý pro svou dobrou rozpustnost a velkou relativní molekulovou hmotnost [250,00 miligramů $Pb(NO_3)_2 = 15,699$ ml 0,05M EDTA]. Dusičnan olovnatý snadno krystaluje z horké vody okyselené několika kapkami 1M kyseliny dusičné. Dá se výborně sušit a je zcela nehygroskopický.

Hodnotu titru 0,05M roztoku EDTA stanovíme tak, že rozpustíme přesně odvážených 200 až 220 mg dusičnanu olovnatého ve 100 až 150 ml vody okyselené několika kapkami 1M kyseliny dusičné. Po přidání xylenolové oranže upravíme pH tuhým urotropinem do vzniku fialového zabarvení a titrujeme připraveným roztokem EDTA do citrónově žlutého zabarvení.

Velmi účelný je zásobní roztok 0,05M dusičnanu olovnatého, který připravíme rozpuštěním 16,5615 g $Pb(NO_3)_2$ v jednom litru redestilované vody. Je nejen výborným standardem, ale i výborným odměrným činidlem při retitracích nadbytečné EDTA (při stanovení Ni, Co, Cu, Fe, Al atd.). Splňuje tak požadavek, aby jednotlivá komplexometrická stanovení byla prováděna pokud možno za stejných podmínek jako kontrola titru (viz dále).

Pro titrace v relativně kyselých roztocích doporučuje Schwarzenbach [3] 0,01M roztok dusičnanu bismutitého. Připraví se rozpuštěním 2,090 g čistého kovu v 7 ml koncentrované kyseliny dusičné a zředěním na 1 litr. Roztok 0,05M lze připravit též z tuhého dusičnanu, který je vhodný i při některých retitracích volné EDTA (nepřímé stanovení Th, Fe nebo Ti).

V literatuře nalezneme i mnoho dalších látek doporučovaných jako základní. Ty, které jsme zde popsali, však pro praktické potřeby komplexometrie zcela postačí.

Jako u každé analytické práce předpokládá se i zde, že se pracuje s dostatečně čistými chemikáliemi včetně redestilované vody, kyselin, zásad, tlumivých roztoků apod. Stopové nečistoty se projeví hlavně u mikrostanovení a ovlivňují též hodnotu titru. Předpokládejme, že samotný 0,001M roztok EDTA obsahuje jako nečistotu zinek a vápník. Při kontrole jeho titru dusičnanem bismutitým (pH 1 až 2) se vápník ani zinek neprojeví. Při titraci zinku na xylenolovou oranž bude se faktor jevit vzhledem k již přítomnému zinku poněkud nižší. Při titraci vápníku bude faktor ještě nižší než v předchozích případech. Tento příklad lze považovat za extrémní. U normálních titrací se spíše setkáme jen se stopami kovů, které spotřebu EDTA neovlivňují, ale mohou blokovat indikátory, např. stopy mědi v amoniakovém pufru při titracích hořčíku na Erio T apod.

5.2.4 Příprava dalších odměrných roztoků

Vedle odměrných roztoků EDTA užíváme ještě roztoky dalších komplexotvorných látek, a to hlavně v případech, kdy použití EDTA buď zcela selhává, nebo je méně uspokojivé. Jsou to DCTA, DTPA, EGTA a v nejnovější době dosud méně přístupná TTHA (jejich strukturní vzorce jsou uvedeny v odst. 1.1).

Všechny tyto kyseliny jsou dnes v dostatečné čistotě na chemickém trhu. Příprava jejich 0,05M roztoků je jednoduchá. Navážku rozpustíme ve 100 ml 1M NaOH a ve 200 ml vody, popř. za mírného zahřátí, a doplníme po ochlazení na jeden litr. Pro přípravu 0,05M roztoků navazujeme toto množství:

	DCTA	DTPA	EGTA	TTHA
Pro 1 litr:	17,3170 g	19,6590 g	19,0175 g	24,7230 g

O významu těchto látek v komplexometrii se později ještě zmíním.

Komplexometrické titrace neprovádíme vždy přímo, nýbrž retitrací nadbytečného odměrného činidla roztokem vhodného kationtu. Pro tento účel připravujeme zásobní roztoky nejlépe stejné molární koncentrace – obvykle 0,05M. O dusičnanu bismutitém a dusičnanu olovnatém byla již zmínka. Pro alkalická prostředí volíme ještě 0,05M roztoky vápníku, popř. hořčíku. V prvním případě vycházíme obvykle z 5,0045 g čistého uhlíčitanu vápenatého rozpuštěného v minimálním množství kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny dusičné a doplněním do 1 litru redestilovanou vodou. Pro přípravu 0,05M roztoku hořčíku volíme vhodnou sůl p. a. V tomto případě kontrola hodnoty roztoků přímou titrací 0,05M EDTA je zvláště nutná.

Z dalších roztoků přichází v úvahu ještě 0,05M roztok zinku, připravovaný obvykle rozpuštěním 3,2690 g čistého zinku v kyselině chlorovodíkové nebo v kyselině dusičné a zředěním na jeden litr. Je vhodný pro některé retitrace v slabě kyselém prostředí (urotropin, xylenolová oranž). Dáváme mu přednost před dusičnanem olovnatým, obsahuje-li roztok značnější množství síranů, popř. směs chloridů a fluoridů, nebo acetáty.

5.2.5 Příprava indikátorů

Indikátory jsou až na malé výjimky intenzivně zbarvené látky a používají se proto ve velmi zředěné formě. Jen několik z nich je dostatečně stálých ve vodných roztocích. Některé jsou dokonce obtížně rozpustné ve vodě (PAN). Pokud jsou rozpustné a stálé, připravujeme z nich 0,1 až 0,5%ní roztoky. Je to hlavně pyrokatechinová violeť, xylenolová oranž, chromazurol S (0,4%ní roztok). Z ethanolových roztoků indikátorů je třeba jmenovat dithizon (25 mg ve 100 ml) a PAN nebo PAR (50 mg ve 100 ml).

Ostatní indikátory, i když je lze použít po krátkou dobu ve vodných roztocích, připravujeme raději v tuhé směsi s chloridem nebo dusičnanem draselným v poměru 100:1.

5.2.6 Tlumivé roztoky (pufry)

Při titracích v alkalickém prostředí na Erio T je nutno dbát aby roztok byl dobře pufrován k pH 10. Používalo se hlavně Schwarzenbachova pufru (70 g NH_4Cl + 570 ml koncentrovaného amoniaku na 1 litr).

V kyselé oblasti pH přichází v úvahu hlavně indikační oblast xylenolové oranže pH 5 až 5,5. Toho dosáhneme bez obtíží otupením acidity tuhým urotropinem nebo jeho 20%ním roztokem. Hodnota pH se snadno pozná vznikem barevného komplexu s titrovaným kovem, nebo se zjistí pomocí univerzálního pH-papírku. K úpravě pH se dále používá 1M roztoku hydroxidu sodného a 1M kyseliny dusičné. Úprava pH při praktických analýzách nečiní obvykle potíže a ve složitějších případech bývá popsána v návodu.

Literatura

1. Flaschka H.: Mikrochemie 39, 38 (1952).
2. Blaedel W. J., Knight H. T.: Anal. Chem. 26, 741 (1954).
3. Schwarzenbach G., Flaschka H.: *Die komplexometrische Titration*. Enke Verlag, Stuttgart 1965, str. 125.
4. Palej P. N., Udalcova N. I.: Ž. Neorg. Chim. 5, 2315 (1960).
5. Barnard A. J., Joy E. F., Michelotti F. W.: Clin. Chem. 17, 841 (1971).
6. Barnard A. J., Joy E. F., Little K., Brooks J. D.: Talanta 17, 785 (1970).
7. Betz J. D., Noll C. A.: J. Amer. Water Works Assoc. 42, 749 (1950).
8. Goetz C. A., Loomis T. C., Diehl H.: Anal. Chem. 22, 750 (1950).
9. Flaschka H., Sadek F.: Z. Anal. Chem. 156, 23 (1957).
10. Brunisholz G., Genton M., Plattner W.: Helv. Chim. Acta 36, 782 (1952).
11. Vřešťal J., Havíř J., Brandštetter J., Kotrlý S.: Chem. listy 51, 2023 (1957); Collect. Czech. Chem. Commun. 24, 360 (1959).

7. KOMPLEXOMETRIE III. SKUPINY KATIONTŮ

V této skupině jsou zastoupeny hlavně kationty alkalických zemin. Tvoří s EDTA poměrně slabé komplexy a lze je stanovit pouze v alkalických roztocích, a to zcela neselektivně. V komplexometrii byla největší pozornost vůbec věnována problému stanovení hořčíku a vápníku, bez nichž se neobejde žádná analýza anorganických surovin ani četných konečných produktů (skla, keramiky, cementů apod.). Prvé publikace o stanovení vápníku a hořčíku měly mezi analytiky velký ohlas, neboť až do té doby byla odměrná analýza omezena vlastně jen na manganometrická stanovení izolovaného štavelanu vápenatého.

7.1 Vápník a hořčík

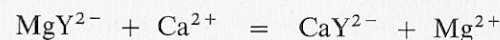
$$(\log K_{CaY} = 10,7) \quad (\log K_{MgY} = 8,7)$$

7.1.1 Přímá stanovení vápníku

Vápník je jeden z prvků, který byl jako první stanoven v roce 1948 Biedermannem a Schwarzenbachem [1] titrací EDTA na murexid, jehož se v menším měřítku používá dodnes. Barevný přechod při pH 12 z červené do modrofialové není zvláště výrazný. Několik let jsme však byli odkázáni jen na tento indikátor. Byly navrženy různé způsoby jak zlepšit barevný přechod. Knight [2] doporučil směs murexidu s naftolovou zelení B v poměru 2 : 5. Piglowski [3] pracoval se směsí murexidu, naftolové zeleně B a naftidinové zeleně. Všechny modifikace mohou zlepšit ostrost barevného přechodu, nikoliv však citlivost k vápníku. Určitou výhodou murexidu – alespoň v počátcích komplexometrie – byla jeho malá citlivost k hořčíku. V přítomnosti vysráženého hydroxidu hořečnatého reagoval murexid

pouze s vápníkem a umožňoval tak víceméně uspokojivé stanovení vápníku v přítomnosti $Mg(OH)_2$.

Druhý klasický indikátor Erio T je ještě méně vhodný pro stanovení vápníku v „čistých roztocích“, neboť tvoří relativně slabý komplex s vápníkem ($\log K_{CaT} = 5,4$). Mnohem intenzivněji je zbarven indikátorový komplex s hořčíkem ($\log K_{MgT} = 7,0$). Jeho stopy dovolují stanovit vápník přímou titrací v pufovaných roztocích o pH 10 (Schwarzenbachův pufr). Z téhož důvodu byl při analýze velmi čistých solí vápenatých přidáván komplex Mg-EDTA ($K_2MgY \cdot 2 H_2O$). V důsledku vytěšňovací reakce



titrujeme v závěrečné fázi pouze hořčík s velmi ostrým přechodem z vínově červené do modré. Erio T je stále používána hlavně pro stanovení sumy Ca + Mg.

Ke stanovení vápníku byla navržena řada indikátorů ze skupiny dihydroxyazobarviv. Mnohé z nich se strukturou příliš neliší od Erio T a také jejich indikátorová funkce je obdobná. Navzájem se liší např. stálostí ve vodných roztocích nebo stálostí k oxidačním činidlům. Zájem analytiků se soustředil hlavně na takové látky, které by umožnily stanovit vápník v přítomnosti hořčíku, resp. vysráženého hydroxidu hořečnatého. O zkušenostech s nimi je pojednáno v kapitole Metalochromní indikátory.

Zavedením metalochromních indikátorů ftaleinové a sulfoftaleinové řady, hlavně methylthymolové modře, thymolftalexonu a fluorexonu (calceinu) a jeho derivátů, se indikace EDTA titrací vápníku podstatně zlepšila. Prvé dva indikátory lze použít jak v amoniakálním prostředí (Ca + Mg), tak i v prostředí hydroxidu sodného (Ca). Pouze fluorexon lze použít k selektivní indikaci titrace vápníku podobně jako murexid.

7.1.2 Nepřímá stanovení vápníku

Tato stanovení jsou velmi užitečná při postupném stanovení vápníku a dalších kationtů v témže roztoku po přidání příslušných maskovacích činidel. Například sumu Ca + Zn + Pb stanovíme zpětnou titrací nadbytečné EDTA roztokem hořečnaté soli na Erio T nebo jiný vhodný indikátor. Další titrací po přidání kyanidu draselného stanovíme zinek a po přidání kyseliny thioglykolové olovo.

7.1.3 Stanovení hořčiku

Vzhledem k nerozpustnosti hydroxidu hořečnatého stanovujeme hořčík pouze v amoniakálním prostředí v přítomnosti amonných solí. Při titracích v roztocích o pH 10 (Schwarzenbachův pufr) vyhovuje zcela Erio T a některé její deriváty. Při použití methylthymolové modře a thymolftalexonu není pH roztoku tak kritické. Stačí důkladně zalkalizovat kyselý roztok hořčiku koncentrovaným roztokem amoniaku.

Nepřímá stanovení provádíme podobně jako u vápníku nejlépe na thymolftalexon nebo methylthymolovou modř. V kombinaci s maskujícími látkami lze stanovit i několik kationtů v témže roztoku.

7.1.4 Stanovení vápníku v přítomnosti hořčiku

Konstanty stability komplexů Ca-EDTA a Mg-EDTA se liší pouze o dva řády. Společné stanovení vápníku a hořčiku v jejich libovolném poměru poskytuje velmi přesné výsledky i v mikroměřítku. Při analýze směsi obou prvků stačí obvykle stanovit jen vápník v alikvotní části roztoku a obsah hořčiku zjistit výpočtem. Tomuto problému bylo věnováno několik set sdělení. Většina autorů při řešení volila čtyři odlišné cesty:

- a) srážení hořčiku jako $Mg(OH)_2$,
- b) stínění hořčiku,
- c) izolaci vápníku,
- d) stanovení Ca a Mg různými komplexany.

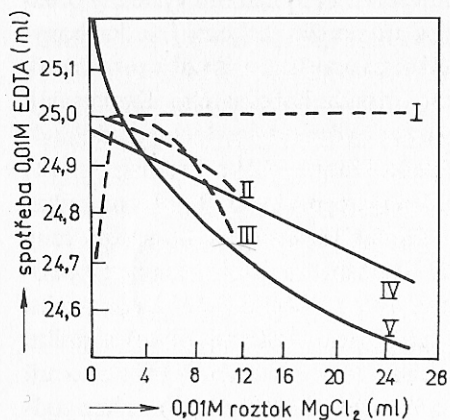
7.1.5 Stanovení vápníku v přítomnosti $Mg(OH)_2$

Vápník se stanoví v silně alkalickém prostředí hydroxidu sodného a současně se vysráží hořčík jako hydroxid. V počátcích komplexometrie byl jediným indikátorem pro stanovení vápníku murexid a byl také velmi podrobně prostudován. Vyloučený hydroxid hořečnatý ruší stanovení vápníku nejen tím, že znesnadňuje barevný přechod indikátorů, ale hlavně tím, že adsorbuje vápník na svém vysoce aktivním povrchu. S rostoucí koncentrací hořčiku, resp. se stoupajícím množstvím sraženiny $Mg(OH)_2$ v roztoku se negativní chyby do té míry zvyšují, že se stanovení vápníku stává iluzorním. Nepravdivost výsledků při stanovení vápníku na murexid byla vysvětlována např. nevhodnou alkalitou roztoku, nevhodně zvoleným způsobem vy-

srážení hydroxidu hořečnatého apod. Kenny a Cohn [4] ve své studii o mikrostanovení vápníku v krevním séru zjistili, že se stoupající koncentrací murexidu rušivý vliv hořčiku klesá, pokud je zachováno pH 12,4 až 12,5. Schouwenburg [5] se domnívá, že na sraženině $Mg(OH)_2$ se neadsorbuje vápník, nýbrž převážně jeho komplex s murexidem. Při použití calconu a Eriochrome Blue SE adsorpční vliv $Mg(OH)_2$ nepozoroval, ale naopak se stoupající koncentrací hořčiku byly výsledky pro vápník vyšší v důsledku částečné spolutitrace hořčiku. Bond a Tucker [6] přičítají nereprodukovatelnost výsledků pro vápník nevhodné alkalitě roztoku. Při nedostatečné alkalitě se hořčík spolutitruje, ale se stoupající alkalitou vzrůstá adsorpce vápníku na hydroxidu hořečnatém. K zabránění této „adsorpce“ doporučují přídavek sacharosu [6, 7]. Lott a Cheng doporučují přídavek želatiny [8] nebo polyvinylalkoholu [9] pro potlačení „adsorpce“ při stanovení vápníku na calcon. Schouwenburg [5] nemohl výsledky předchozích autorů reprodukovat a doporučuje použít carbocel (Na-karboxymethylcelulosu). Většina autorů se přiklání k názoru, že výsledky pro vápník jsou velmi závislé na způsobu srážení hydroxidu hořečnatého. Doporučují přidávat pozvolna – po kapkách – roztok hydroxidu sodného za důkladného míchání roztoku [10, 11]. Flaschka a Huditz [12] a Brunisholz [13] doporučují zpětnou titraci EDTA roztokem vápenaté soli. Po silném zalkalizování roztoku a během titrace se vytěsňuje všechny hořčík a vyloučený $Mg(OH)_2$ by měl být velmi čistý. Podle Brunisholze jsou výsledky uspokojivé až do 30 mg Mg. Podobně postupují Lewis a Melnick [11]. K roztoku přidávají až 95 % potřebné EDTA a po alkalizování dotitrují zbytek vápníku na calcon nebo kalkonkarbonovou kyselinu. Naidu a Sastry [14] stanovují nejprve sumu Ca + Mg na Erio T a po vysrážení hořčiku hydroxidem sodným stanovují uvolněnou EDTA roztokem chloridu vápenatého na kalkonkarbonovou kyselinu. Lewis a Melnick [11] předpokládají, že při srážení $Mg(OH)_2$ v přítomnosti EDTA dochází k její koprecipitaci, což způsobuje vyšší výsledky pro vápník. Po několika minutách důkladného míchání, kdy proběhne tvorba krystalů $Mg(OH)_2$, se EDTA uvolní do roztoku a výsledky jsou přijatelné. Se vzrůstající koncentrací hořčiku stoupá i tato koprecipitace EDTA. Také adsorpci obou indikátorů lze zabránit, přidáme-li je do roztoku až po vzniku krystalů $Mg(OH)_2$.

Velmi zajímavou modifikaci stanovení vápníku doporučuje Kodama [15]. Postupuje takto: Tři minuty po přidání stínících činidel (KCN, TEA) titruje vápník přímo roztokem EDTA na kalkonkarbonovou kyselinu. Vý-

sledky jsou pochopitelně nižší. Pak přidáváním kyseliny chlorovodíkové (1:1) po kapkách opatrně rozpustí sraženinu $Mg(OH)_2$, a znovu roztok zalkalizuje a přidá další část stínících činidel a indikátor. Uvolněný vápník ze sraženiny $Mg(OH)_2$ dotitruje stejným způsobem. Velmi zajímavá je též otázka, do jaké míry ovlivňuje povaha indikátoru výsledky pro vápník. Mohou se značně různit a mohou být i zcela protichůdné. Například Diehl a Ellingboe [16] při titracích vápníku na calcein nepozorovali rušivý vliv hydroxidu hořečnatého. Socolar a Salach [17] při mikrostanovení vápníku (1 až 2 μg) 0,002M roztokem EDTA na calcein došli k dobrým výsledkům i v přítomnosti 100násobného molárního množství hořčíku. Hořčík však začne rušit v okamžiku, když se sraženina $Mg(OH)_2$ stává v roztoku viditelnou. Výsledky pro vápník klesají úměrně s množstvím sraženiny.



Obr. 2. Stanovení 25 ml 0,01M Ca v přítomnosti stoupajícího objemového množství hořčíku pomocí různých indikátorů (Belcher, Close a West [18])
 I – calcon, II – methylthymolová modř, III – Acid Alizarin Black SN, IV – murexid, V – calcein (fluorexon)

Výsledky různých studií mikrostanovení vápníku nelze dost dobře srovnávat s výsledky v makroměřítku. U mikrostudií autoři záměrně volili též „mikrokoncentrace hořčíku“, při nichž je rušivý vliv popř. vyloučeného $Mg(OH)_2$ stejně minimální. Za velmi hodnotnou z hlediska praktické komplexometrie nutno považovat studii, kterou publikovali Belcher, Close a West [18]. Sledovali chování různých indikátorů při titraci vápníku v přítomnosti stoupající koncentrace hořčíku a dospěli k těmto zajímavým výsledkům: methylthymolová modř, calcein a murexid jsou zcela nevhodné, dobré výsledky s dobrým barevným přechodem až do poměru $Mg/Ca = 12$

poskytuje Acid Alizarin Black SN (C.I. 21725). Calcon se vůbec nehodí pro stanovení samotného vápníku, ale poskytuje dobré výsledky v přítomnosti hořčíku, i když je poměr $Mg : Ca$ větší než 1 : 12. Tento vliv hořčíku na titraci vápníku nebyl dosud uspokojivě vysvětlen. Podrobnosti studie osvětlí obr. 2, převzatý ve zjednodušené formě z citované publikace.

Autoři sledovali jen stanovení vápníku vedle hořčíku v přibližně 0,01M roztocích. Nevyhnuli se ovšem adsorpci vápníku resp. calconového komplexu s vápníkem. Při větších koncentracích hořčíku je barevný přechod indikátoru předčasný, ale původní zabarvení se během 2 až 3 sekund vrací. Ale i za ekvivalenci přechází modré zabarvení po více než 10 sekundách opět v červené. Podle autorů lze však spolehlivě určit titrační konec titrováním do bodu, kdy se zabarvení přestane rychle vracet.

7.1.6 Maskování hořčíku při stanovení vápníku

Z předchozí kapitoly vyplývá, že problém stanovení vápníku vedle hořčíku dosud není dosti uspokojivě vyřešen. Ideální by bylo zcela selektivní stínění hořčíku tak, aby se vůbec nevylučoval jako hydroxid. Některé přísady jako sacharosa [6, 7] měly zabránit vylučování hydroxidu hořečnatého nebo je oddálit. Z komplexotvorných látek byla pro maskování hořčíku doporučena kyselina vinná [19, 20]. Burg a Conaghan [21] ji považují za nevhodnou pro titrace EDTA vzhledem k částečné spolutitraci hořčíku, kdežto Kosak a Balczco [22] ji doporučují pro semimikrostanovení vápníku (0,5 až 7,5 mg Ca) v přítomnosti až 5 mg hořčíku. Pro stínění byl též doporučen 1,10-fenanthrolin [23]. Dokonalé stínění hořčíku v přítomnosti vápníku zůstává stále otevřeným problémem a velmi pravděpodobně je neřešitelné.

7.1.7 Izolace vápníku nebo hořčíku

Naznačené obtíže při stanovení vápníku vedle hořčíku vedly řadu autorů k pokusům využít k oddělování vápníku od hořčíku nebo naopak „klasické“ i nové metody. Před mnoha lety použili Banevicz a Kenner [24] oxalátovou metodu. Oddělí železo a hliník jako hydroxidy a pak srážejí vápník štávelanem amonným a ve filtrátu stanovují komplexometricky hořčík. Nadbytek

šřavelanů podle uvedených autorů stanovení hořčiku na Erio T neruší, když se k roztoku přidá peroxid vodíku, který sice s kyselinou šřavelovou nereaguje, ale zjišťuje ostrý přechod indikátoru. Pozvolný barevný přechod při titraci hořčiku je způsoben tvorbou šřavelanového komplexu $Mg(COO)_4^{2-}$, který se zde nutně musí uplatnit. Mnohem výhodnější je stanovit vápník po jeho filtraci jako šřavelan, neboť zde je koncentrace šřavelanových iontů poměrně malá [34, 35]. Mimoto lze vápník izolovat i od ostatních kovů, vážeme-li je jako komplexy EDTA [25]. Nabízí se i možnost manganometrického stanovení vápníku, které bylo dlouho jedinou odměrnou metodou pro vápník. Gehrke [26] doporučuje vysrážet vápník spolu s železem a hliníkem při pH 5 až 7 siřičitanem sodným. Ghosh a Roy [27] vylučují vápník jako molybdenan. Flaschka [28] sráží vápník naftalylhydroxylaminem jako cihlově červenou sraženinu, v které po vyžhání a rozpuštění v kyselině chlorovodíkové stanovuje vápník titrací EDTA.

K oddělování hořčiku od vápníku navrhli Muraca a Reitz [29] vysrážet jej jako hydroxid $Mg(OH)_2$ v přítomnosti mannitolu, který zabraňuje koprecipitaci vápníku. Štráfelda a Řihová [30] vylučují hořčík známým způsobem jako $MgNH_4PO_4$ při pH 9 a stanovují vápník ve filtrátu amperometricky na rtuťovou elektrodu. Podmínky pro srážení však nejsou jednoduché a spolehlivost metody je do značné míry závislá na množství přidávaného fosfátu. Je vždy nebezpečí koprecipitace vápníku jako $Ca_3(PO_4)_2$. Ani jedna z uvedených metod nebyla prakticky dosud využita.

Za zmínku stojí návrh stanovovat malá množství vápníku plamenovou fotometrií a sumu Ca + Mg komplexometricky [31].

7.1.8 Stanovení vápníku a hořčiku různými komplexany

7.1.8.1 Stanovení vápníku s EGTA

Konstanty stability komplexů Ca-EGTA a Mg-EGTA se značně různí ($\log K_{CaY} = 11,0$; $\log K_{MgY} = 5,2$). Tento rozdíl – zatím největší, jaký byl u komplexů vápníku a hořčiku s komplexany zjištěn – by teoreticky měl umožnit postupné stanovení vápníku a hořčiku, ovšem za předpokladu vhodné vizuální indikace. Bohužel neexistuje např. dostatečně citlivý indikátor jen pro vápník, který by umožnil jeho stanovení v přítomnosti hořčiku. Přesto však byl tento problém celkem uspokojivě vyřešen nezávisle Ringbo-

mem [32] a Reilleyem [33] a jejich spolupracovníky. Zvolili pro titraci vápníku zincon jako indikátor (odst. 2.7.4). Zincon sám neposkytuje barevné reakce s vápníkem a hořčíkem, ale tvoří modrý komplex se zinkem. Přidáme-li k roztoku vápníku a hořčiku Zn-EGTA-komplex a zincon, pak pouze vápník vytěsni zinek z komplexu a roztok se zbarví modře:



Při titraci s EGTA jsou v bodě ekvivalence vázány poslední stopy zinku a modré zbarvení roztoku přejde opět v oranžově červené. Naznačená vytěšňovací reakce však probíhá uspokojivě jen za určitých podmínek, např. v přítomnosti dalších komplexotvorných látek, které posunují reakci doprava. Ringbom užívá speciální pufr o pH 9,5 až 10 obsahující borax, chlorid amonný a hydroxid sodný. Podle Ringboma má obsah Zn-EGTA činit asi 1/10 obsahu vápníku. Rovněž obsah amonných solí je velmi důležitý. Reilley uvádí, že barevný přechod indikátoru není ovlivňován hořčíkem až do poměru Ca : Mg = 1 : 20. Se stoupající koncentrací hořčiku se barevný přechod stává méně výrazný. Pro ilustraci uvádím pracovní předpisy obou autorů.

Stanovení vápníku podle Ringboma [32]

Činidla

0,05M EGTA: 19,01 g volné kyseliny rozpustíme ve 100 ml 1M roztoku NaOH a doplníme do 1 litru redestilovanou vodou.

0,025M Zn-EGTA: Smícháme stejné objemy 0,05M EGTA a 0,05M $ZnSO_4$.

Pufr (pH 10): 25 g boraxu ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) + 3,5 g chloridu amonného + 5,7 g hydroxidu sodného rozpustíme v 1 litru redestilované vody.

Indikátor: 65 mg zinconu rozpustíme ve 2 ml 0,1N roztoku NaOH a doplníme vodou na 100 ml.

Pracovní návod. Ke 20 až 50 ml roztoku vápníku a hořčiku přidáme 20 až 50 ml pufru, 2 ml 0,025M Zn-EGTA a 3 kapky indikátoru. Titrujeme 0,05M EGTA z modré do zářivě oranžové. Barevný přechod je velmi ostrý. Sumu Ca + Mg stanovíme běžným způsobem.

Stanovení vápníku podle Reilleye [33]

Činidla

0,01M Zn-EGTA: 10 ml 0,1M $ZnSO_4$ smísíme se stejným objemem 0,1M EGTA, neutralizujeme hydroxidem sodným a doplníme na 100 ml redestilovanou vodou.

Pufř (pH 9,5): Rozpustíme 40 g dusičnanu amonného ve 300 ml vody, upravíme pH na 9,5 a zředíme na 500 ml vodou.

Indikátor: 0,2 g zirconu rozpustíme v 5 ml 0,1M NaOH a doplníme do 100 ml.

Pracovní návod. V roztoku obsahujícím vápník a hořčík upravíme nejprve pH na 5 hydroxidem sodným nebo kyselinou chlorovodíkovou a přidáme co nejmenší množství pufru, abychom dosáhli pH 9,5. Po přidání 3 kapek indikátoru přidáváme po kapkách tolik komplexu Zn-EGTA, až se roztok zabarví zřetelně modře. Potom titrujeme roztokem 0,01M EGTA do náhlé změny zabarvení. Doporučuje se přidat před koncem titrace ještě několik kapek indikátoru, který se během titrace rychle odbarvuje. Při poměru $Mg/Ca = 20$ není výsledné zabarvení v bodě ekvivalence čistě oranžově žluté, nýbrž má slabý namodralý nádech. Titrujeme vždy k dosažení maximálního zabarvení.

Postupem doby byla nejen vypracována řada modifikací titrací vápníku EGTA, ale též navrženy metody postupného stanovení vápníku s EGTA a pak hořčíku s EDTA, popř. s DCTA. Reilley [33] po dotitrování vápníku podle právě popsaného předpisu maskuje zinek přidávkem kyanidu a titruje dále hořčík roztokem 0,05M EDTA na Erio T. Barevný přechod zde není z vínově červené do čistě modré, ale do šedomodré. Stopy železa se musí redukovat kyselinou askorbovou. Autoři doporučují přidat před koncem titrace ještě trochu kyanidu a indikátoru. Flaschka a Ganschhoff [36] titrují nejprve vápník s EGTA při pH 10 na murexid a potom hořčík s EDTA na Erio T. Obě titrace sledují fotometricky. Podle autorů lze stanovit vápník až do poměru $Mg/Ca = 100$. Z dalších indikátorových systémů byl pro stanovení vápníku navržen Zn-PAN [37]. Stínění hořčíku kyselinou vinnou při titraci vápníku EGTA doporučují Burg a Conaghan [21] a Data a Toei [38]. Tsunogai, Nishimura a Nakaya [39] popisují zajímavou extrakci vápníku. Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) (GHA) tvoří s vápníkem červený komplex, snadno extrahovatelný do organických rozpouštědel. Autoři užívají směs butanolu a amylalkoholu. Extrahovaný komplex titrují přímo roztokem

0,01M EGTA z červeného zabarvení do bezbarva. Metodu použili pro stanovení vápníku v mořské vodě.

7.1.8.2 Stanovení vápníku s EGTA a hořčíku s DCTA

Rozdíl v konstantách stability komplexu Mg-DCTA a Mg-EGTA (10,3 a 5,2) postačuje k tomu, aby bylo možno titrovat hořčík vázaný jako komplex EGTA. Musí být ovšem k dispozici dostatečně citlivý indikátor, který reaguje v alkalickém prostředí s komplexem Mg-EGTA. Takovým indikátorem je methylthymolová modř [40]. Metoda je tedy založena na stínění vápníku roztokem EGTA a stanovení hořčíku roztokem DCTA. Reakce hořčíku v přítomnosti EGTA s indikátorem je dostačující pokud není EGTA přítomna v přílišném nadbytku (3 ml 0,05M EGTA ve 100 ml). Pro stanovení obou prvků potřebujeme dva podíly roztoku. Princip metody nejlépe vysvitne z připojených návodů.

a) Přibližné stanovení vápníku s EGTA

Ke slabě kyselému roztoku vápníku a hořčíku přidáme asi 1/10 objemu 1M KOH (pH 12 až 13) a malé množství fluorexonu a titrujeme zvolna do vymizení zelené fluorescence. Výsledné zabarvení je podle koncentrace indikátoru žluté až růžové. Uspokojivé výsledky se získají jen při malém obsahu hořčíku. Jinak jsou — jak lze očekávat — nižší.

b) Stanovení hořčíku roztokem DCTA

K druhé části roztoku přidáme stejné množství EGTA jako při první titraci a 1 až 2 ml EGTA v nadbytku. Po přidání 20 ml pufru, (3 g NH_4NO_3 ve 100 ml koncentrovaného roztoku NH_4OH) a methylthymolové modře, zvolna titrujeme 0,05M DCTA z modrého do kouřově šedého zabarvení.

Poznámka. Při větší koncentraci hořčíku po přidání pufru se hořčík částečně sráží jako hydroxid, ale rychle se zas rozpouští, hlavně při zahřátí na 40 °C. Je proto vhodné zahřát roztok po skončení titrace a pozorovat, zda se zabarví modře. V tom případě dotitrujeme po kapkách až do vymizení modrého zabarvení. Vysrážení $Mg(OH)_2$ lze zcela zabránit větším přidávkem amonných solí. V tomto případě je však barevný přechod méně ostrý.

Spotřeba DCTA udává s dostatečnou přesností přímo obsah hořčíku, pokud nepřesáhne 25 až 30 mg (40 až 45 mg MgO).

c) Stanovení vápníku po titraci hořčíku

Při větším obsahu hořčíku jsou výsledky pro vápník podle titrace a) nižší. V takovém případě použijeme roztok po stanovení hořčíku podle b). Po dotitrování hořčíku obsahuje roztok v bodě ekvivalence Mg-DCTA, dále Ca-EGTA a volnou EGTA. Celkový obsah EGTA je znám. Její přebytek titrujeme zpět roztokem vápníku a zjistíme tak jeho obsah. Výsledky jsou uspokojivé, pouze při malém obsahu vápníku (např. 2 mg) jsou nižší. V takovém případě použijeme třetí podíl ke stanovení sumy Ca + Mg tak, že k němu přidáme nadbytek 0,05M DCTA a 10 ml koncentrovaného roztoku amoniaku a titrujeme zpětně 0,05M roztokem chloridu vápenatého na methylthymolovou modř.

Metoda má tu výhodu, že ji lze použít i po stínění železa, hliníku a stop manganu triethanolaminem nebo dalších kovů po jejich stínění kyanidem draselným, popř. kyselinou thioglykolovou. Metoda byla aplikována při analýzách silikátů, magnezitů, dolomitů, strusek apod. [41].

Velmi podobně postupuje Ishii [42], který směs vápníku a hořčíku titruje roztokem EGTA na calcichrome nebo Pattonův-Reederův indikátor. V druhém podílu po přidání stejného množství EGTA (+0,5 ml navíc) titruje pouze magnesium při pH 9,5 až 10 roztokem EDTA na Erio T. Ve třetím podílu stanovuje pak sumu Ca + Mg na Erio T. Umemoto a spolupracovníci [43] postupují tak, že nadbytek EGTA stanovují zpětnou titrací v acetonovém prostředí roztokem vápníku při pH 13 na indikátor BNP. V téměř roztoku se stanoví magnesium přímou titrací s DCTA na methylthymolovou modř. Metodu použili pro stanovení vápníku v organických látkách.

Poznámka. BNP je zkratka pro 3,3-bis(2-hydroxy-3-karboxynaftalenazo)fenoltalein, který byl v poslední době doporučen jako indikátor pro vápník [44]. Byl připraven z diazotovaného fenoltaleinu kondenzací s kyselinou 2-hydroxy-3-naftoovou [45].

Sato a Momoki [46] pro spektrofotometrické titrace mikrogramových množství vápníku a hořčíku doporučují jako indikátor ftaleinový komplexon. Titrují nejprve vápník v prostředí glycinu a hydroxidu draselného roztokem EGTA a potom na stejný indikátor hořčík roztokem DCTA. Metodu aplikovali při analýzách vod.

Shrneme-li dosavadní výsledky komplexometrie při stanovení vápníku a hořčíku, dochází k závěru, že zavedení EGTA pro titraci vápníku a její kombinace s DCTA znamená značný pokrok proti dřívějším metodám založeným na vylučování hořčíku jako $Mg(OH)_2$. Ovšem problém stanovení

stopových množství vápníku v přítomnosti hořčíku zůstává otevřen a je otázkou, zda vůbec musí být při dnešním rozvoji instrumentálních metod touto cestou řešen.

Rušivý vliv kationtů

Stanovení vápníku a hořčíku je ze všech komplexometrických stanovení nejméně selektivní. Prakticky při něm ruší všechny kationty. V prostředí hydroxidu sodného se většinou srážejí jako hydroxidy. V prostředí amoniaku, pokud tvoří amokomplexy, se spolutitrují.

Alkalické kovy jsou v případě, že jejich koncentrace podstatně nezvyšuje iontovou sílu roztoku, bez vlivu. Zhoršené barevné přechody indikátorů lze vyloučit dostatečným zředěním roztoku. Ale i zde jsou výjimky. Například sodné a lithné soli znemožňují stanovení vápníku na fluorexon. V práci [46] pozorovali autoři také rušivý vliv sodíku při mikrostanovení hořčíku roztokem DCTA na ftaleinový komplexon. Ani 0,02M koncentrace roztoků draselných solí v tomto případě není zcela bez vlivu.

Kationty se při stanovení vápníku a hořčíku musí buď vhodným způsobem oddělit, nebo stínit. Stínící metody (KCN, TEA, BAL, TKG atd.) byly popsány v předchozích odstavcích a setkáme se s nimi i v praktické části této monografie.

Rušivý vliv aniontů

Rušivý vliv aniontů se projevuje tvorbou sraženin v alkalickém prostředí. Jsou to např. uhličitany, fluoridy, fosforečnany, wolframany, molybdenany atd. Uhličitany přicházejí v úvahu jen tehdy, pracujeme-li při stanovení s hydroxidem bohatým na uhličitany. Při běžných analýzách se odstraňují již při rozkladu vzorků. Wolframan vápenatý a molybdenan vápenatý se snadno rozpouštějí v alkalické EDTA, takže nepřímé stanovení Ca a Mg nečiní potíže. Fluoridy a fosforečnany provázejí vápník, popř. hořčík v řadě nerostných surovin (apatity), fosforečnany navíc i v rostlinném materiálu, hnojivech apod. Rušivý vliv fluoridů se odstraňuje obvykle při rozkladu vzorků. Pouze jediná práce [47] popisuje stanovení vápníku (10 mg) v přítomnosti fluoridového iontu (20 mg). Spočívá na vytěšňovací reakci Zn-EDTA-komplexu vápníkem. Vytěšněný zinek se stanovuje titrací 0,05M EDTA na Erio T při pH 10. Velké koncentrace fluoridu naopak stíní jak vápník (tvorba CaF_2), tak i hořčík [48]. Značná pozornost byla věnována stanovení vápníku a hořčíku v přítomnosti fosforečnanů. Starší metody do-

poručovaly oddělovat fosforečnany od vápníku a hořčíku na měničích iontů [49 až 52], popř. oddělovat fosforečnany srážením jako FePO_4 [53, 54] nebo jako fosfomolybdat [55]. Furuya [56] vylučuje fosforečnany roztokem dusičnanu thoričitého, Kinnunen a Wennestrand [57] sráží fosforečnany roztokem dusičnanu beryllnatého atd. Collier [58] extrahuje kyselinu molybdatofosforečnou ze silně kyselého roztoku směsi butanolu a chloroformu (1 : 1).

Cimerman [59] titruje vápník v přítomnosti fosforečnanů roztokem 0,01M EDTA obsahujícím 0,05M Zn-EDTA v běžném pufru na Erio T. Podle autorů lze stanovit 2 až 10 mg vápníku v přítomnosti 60 mg P_2O_5 nebo 1 až 2 mg hořčíku v přítomnosti 20 mg P_2O_5 . Ince a Forster [60] titrují vápník nepřímo na Erio T roztokem zinku. Analyzují tak vzorky $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Yalman [61] stanovuje vápník rovněž nepřímo zpětnou titrací EDTA roztokem vápníku na calcein a sleduje titraci spektrofotometricky. Výsledky pro 10 až 20 mg vápníku v přítomnosti až 30 mg fosforečnanů a až 10 mg hořčíku byly podle údajů autorů velmi dobré. Metoda byla využita ke stanovení vápníku v kostech, zubech a v moči.

7.1.9 Stínění vápníku a hořčíku

Dokud jsme byli odkázáni pouze na komplexometrická stanovení v alkalickém prostředí, museli jsme v některých případech stínit jak vápník, tak hořčík. Fluorid se ukázal velmi účinným [48] a byl využit např. ke stanovení manganu, zinku a hořčíku [62].

V tomto přehledu o komplexometrii vápníku a hořčíku jsou četné metody popsány jen stručně, protože se s nimi ještě setkáme – pokud byly aplikovány – v praktické části této monografie.

Literatura

- Schwarzenbach G.: *Komplexon-Methoden*. B. Siegfried, Zofingen 1948.
- Knight A. G.: *Chem. Ind.* 1951, 1141.
- Pigłowski J.: *Chemie Anal. (Warszawa)* 1, 331 (1956).
- Kenny A. D., Cohn V. H.: *Anal. Chem.* 30, 1367 (1958).
- Van Schouwenburg J. Ch.: *Anal. Chem.* 32, 709 (1960).
- Bond R. D., Tucker B. M.: *Chem. Ind. (London)* 1954, 1236.
- Tucker B. M.: *Analyst* 82, 284 (1957).

- Lott P. F., Cheng K. L.: *Chemist Analyst* 46, 30 (1957).
- Lott P. F., Cheng K. L.: *Chemist Analyst* 48, 13 (1959).
- Baugh C. A., Decker K. H., Palmer J. W.: *Anal. Chem.* 33, 1804 (1961).
- Lewis L. L., Melnick L. M.: *Anal. Chem.* 32, 38 (1960).
- Flaschka H., Huditz H.: *Radex-Rundschau* 1952, 181.
- Brunisholz G., Genton M., Plattner E.: *Helv. Chim. Acta* 36, 782 (1953).
- Naidu P. P., Sastry C. A.: *Z. Anal. Chem.* 253, 206 (1971).
- Kodama K., Mizuno K., Oga T., Matumani M.: *Japan Analyst* 14, 474 (1965).
- Diehl H., Ellingboe J. L.: *Anal. Chem.* 28, 882 (1956).
- Socolar S. J., Salach J. I.: *Anal. Chem.* 31, 473 (1959).
- Belcher R., Close R. A., West T. S.: *Talanta* 1, 238 (1958).
- Tichomírová V., Šimáčková O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 22, 982 (1957).
- Bieber B., Večeřa Z.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 26, 59 (1960).
- Burg R. A., Conaghan H. F.: *Chemist Analyst* 49, 100 (1960).
- Kosak A., Ballczo H.: *Z. Anal. Chem.* 263, 262 (1971).
- Skřivánek V., Klein P.: *Chem. listy* 56, 1100 (1962).
- Banewicz J. J., Kenner Ch. T.: *Anal. Chem.* 24, 1186 (1952).
- Přibíl R., Fiala L.: *Chem. listy* 46, 331 (1952); *Collect. Czech. Chem. Commun.* 18, 301 (1953).
- Gehrke Ch. V., Reitz M. T., Lee C. C.: *Anal. Chem.* 26, 1944 (1954).
- Ghosh A. K., Roy K. L.: *Anal. Chim. Acta* 14, 504 (1954).
- Flaschka H., Huditz F.: *Radex-Rundschau* 1952, 181.
- Muraca R. F., Reitz M. T.: *Chemist Analyst* 43, 73 (1954).
- Štráfelda F., Říhová J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 25, 144 (1960).
- Gee A., Dominigues L. P., Dietz V. R.: *Anal. Chem.* 26, 1487 (1954).
- Ringbom A., Pensar G., Wänninen E.: *Anal. Chim. Acta* 19, 525 (1958).
- Sadek F. S., Schmidt R. W., Reilley Ch. N.: *Talanta* 2, 38 (1959).
- Nigam R. C., Prakash D.: *Lab. Pract.* 19, 605 (1970); *Anal. Abstr.* 20, 77 (1971).
- Dunnill P. B., Scholes P. H., Tomlinson W.: *B.I.S.R.A. Open Rep. MG/D/677/70*, 1970; *Anal. Abstr.* 21, 1822 (1971).
- Flaschka H., Ganshoff J.: *Talanta* 8, 521 (1961).
- Nakagawa G., Wada H., Tanaka M.: *Talanta* 10, 325 (1963).
- Data Y., Toei K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 5 (1963).
- Tsunogai S., Nishimura M., Nakaya S.: *Talanta* 15, 385 (1968).
- Přibíl R., Veselý V.: *Talanta* 13, 233 (1966).
- Přibíl R., Veselý V.: *Chemist Analyst* 55, 82 (1966).
- Ishii H.: *Japan Analyst* 15, 972 (1966).
- Umamoto K., Hirose S., Sakamoto K., Kouri T., Hozumi K.: *Japan Analyst* 19, 191 (1970); *Anal. Abstr.* 21, 1165 (1971).
- Toei K., Kobatake T.: *Talanta* 14, 1354 (1967).
- Kobatake T., Iwachido T., Toei K.: *Talanta* 14, 607 (1967).
- Sato H., Momoki K.: *Anal. Chem.* 44, 1778 (1972).
- Mashall J., Geyer L.: *Bull. Res. Council Israel* 6, 74 (1957).
- Přibíl R.: *Chem. listy* 48, 41 (1954); *Collect. Czech. Chem. Commun.* 19, 64 (1954).

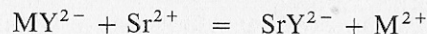
49. Brunisholz G., Genton M., Plattner E.: *Helv. Chim. Acta* 34, 782 (1953).
50. Mason A. C.: *Analyst* 77, 529 (1950).
51. Jennes R.: *Anal. Chem.* 25, 966 (1953).
52. Schilz W. E., Krynauw G. N.: *Anal. Chem.* 28, 1759 (1956).
53. Kampen W. A. C., Nijst L. H. J.: *Chem. Weekbl.* 51, 416 (1955).
54. Lasiewicz K., Byczynska B., Zawadzka H.: *Chem. Anal. (Warszawa)* 5, 1041 (1958).
55. Kálmán L., Vagó A.: *Mag. Kem. Foly.* 61, 416 (1955).
56. Furuya M., Tajiri M.: *Japan Analyst* 12, 1139 (1963).
57. Kinnunen J., Wennstrand B.: *Chemist Analyst* 44, 41 (1955).
58. Collier R. E.: *Chemist Analyst* 43, 41 (1954).
59. Cimerman Ch., Alon A., Mashall J.: *Anal. Chim. Acta* 19, 461 (1958).
60. Ince A. D., Forster W. A.: *Analyst* 85, 608 (1960).
61. Yalman R. G., Bruegemann W., Baker P. T., Garn S. M.: *Anal. Chem.* 31, 1230 (1959).
62. Scribner W. G.: *Anal. Chem.* 31, 273 (1959).

7.2 Stroncium

$$(\log K_{\text{SrY}} = 8,63)$$

Přímá stanovení

Stroncium poskytuje s Erio T celkem nevýrazné zbarvení, proto se starší metody uchýlovaly k substituční reakci



kde MY je buď komplex Mg-EDTA, nebo komplex Zn-EDTA. Při vytěšňovací reakci s komplexem Mg-EDTA je barevný přechod Erio T dostatečně zřetelný, i když reakce sama neprobíhá kvantitativně [1].

Ke stejnému cíli ovšem dospějeme, přidáme-li k roztoku strontnaté soli známé množství hořčíku a stanovíme jejich sumu. Při použití komplexu Zn-EDTA ($\log K_{\text{ZnY}} = 16,5$) probíhá uvedená reakce uspokojivě při pH 11 a je značně závislá též na koncentraci solí amonných. Buděšinský [2] doporučuje jako indikátor eriochromovou violeť R. West [3] považuje za nejlepší indikátor pro stroncium Acid Alizarin Black SN při titracích v prostředí diethylaminu při pH 12,5. Barevný přechod je v tomto případě z červené do modré. Méně vhodný je kresolftaleinkomplexon [4]. Při fotometrických titracích ho použili Ogawa a Musha [5] a stanovují s přesností na 1 % 0,1 až 6 mg stroncía. Alkalitu roztoku (pH 10 až 11,5) nutno dodržovat. Při pH pod 10 je barevný přechod nezřetelný, nad 11,5 je indikátor sám silně

zabarven. Za velmi vhodné indikátory nutno považovat též methylthymolovou modř a thymolftalexon. Oba lze použít v prostředí hydroxidu sodného. Amoniakální prostředí není vhodné.

Nepřímá stanovení

Za zmínku stojí hlavně zpětná titrace nadbytečné EDTA roztokem hořečnaté soli na Erio T nebo roztokem vápenaté soli na thymolftalexon.

Separacní metody

Největší pozornost byla věnována separacím stroncia na měničích iontů a hlavně jeho dělení od ostatních kovů alkalických zemin. Vzhledem k důležitosti stroncia 90 byly mnohé separace sledovány radiometricky.

Komplexometrická stanovení stroncia mají ve srovnání s ostatními metodami, které jsou dnes pro ně k dispozici, jen nepatrný praktický význam.

Literatura

1. Schwarzenbach G.: *Helv. Chim. Acta* 29, 1338 (1956).
2. Buděšinský B.: *Chem. listy* 52, 250 (1958); *Collect. Czech. Chem. Commun.* 23, 895 (1958).
3. Close R. A., West T. S.: *Anal. Chim. Acta* 23, 261 (1960).
4. Anderegg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G.: *Helv. Chim. Acta* 37, 113 (1953).
5. Ogawa K., Musha S.: *Bull. Univ. Osaka Prefect. Sr. A* 8, 63 (1960).

7.3 Baryum

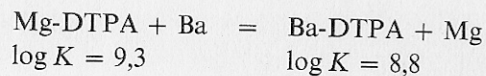
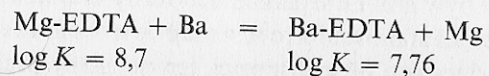
$$(\log K_{\text{BaY}} = 7,76)$$

Baryum tvoří s EDTA jeden z nejslabších komplexů. Prvá komplexometrická stanovení byla založena na vytěšňovací reakci popsané u stroncia v předchozí stati. Barevný přechod Erio T je ještě nevýraznější než v případě stroncia [1] a výsledky jsou do značné míry závislé na koncentraci pufru a amonných solí [2]. Schwarzenbach [3] využil ke stanovení barya kresolftalein komplexonu. K potlačení vlastního zbarvení indikátoru je nutné prostředí 50%ního ethanolu, kdy vzniká značné nebezpečí, že se baryum vysráží jako uhličitan. Titrovat se musí ihned po přípravě roztoku. Za velmi výhodná činidla pro stanovení barya považují methylthymolovou modř a thymolftalexon. Velmi ostrého barevného přechodu se dosáhne v roztocích

hydroxidu sodného a 20%ního triethanolaminu [4]. Thymolftalexon byl např. využit ke kontrole čistoty technických barnatých solí [5]. Stopy přítomného železa i mědi se stíní triethanolaminem.

Combs a Grove [6] titrují spektrofotometricky mikrogramová množství vápníku na Erió T a v alikvotní části roztoku Ca + Ba na methylthymolovou modř. Hořčík nesmí být přítomen.

Wänninen [7] navrhl pro stanovení barya kyselinu diethylenetriamin-pentaoctovou (DTPA). Titruje se na stejném principu baryum v přítomnosti komplexu Mg-DTPA. Komplex Ba-DTPA je stabilnější než komplex Ba-EDTA, takže vytěsnění hořčíku z komplexu probíhá snadněji. Vyplývá to z porovnání obou reakcí:



K titraci použil autor Erió T a metodu aplikoval na nepřímé stanovení síranů [8].

Uvedenou reakci velmi podrobně studovali Olsen a Novak [9]. Vycházejí z úvahy, že koncentrace komplexu Mg-DTPA musí ovlivňovat ostrost barevných přechodů Erió T, a tím i spolehlivost stanovení. Optimální množství komplexu Mg-DTPA je ovšem závislé na koncentraci přítomného barya. Olsen a Novak doporučují proto jako odměrné činidlo směs DTPA a komplexu Mg-DTPA. Za nejvhodnější považují autoři roztok obsahující 0,01M DTPA a 0,015M komplex Mg-DTPA. Při těchto titracích jsou barevné přechody indikátoru velmi ostré a relativní standardní odchylky činí pouze 0,3 % i méně. Zvýšení teploty na 40 °C – podle Wänninena – nemělo na výsledky vliv. Při nepřímém stanovení síranů, kdy nadbytek barya se titruje v přítomnosti vysráženého BaSO₄, není nutno přidávat ethanol, použije-li se k titraci roztok 0,01M DTPA + 0,005M Mg-DTPA. Podle autorů vyhovuje tato metoda též při stanovení stroncia nebo vápníku.

Komplexometrie barya byla prakticky využita jen v několika případech – při jeho stanovení ve vodách a při analýze barytu, feritů, silikátů a speciálních skel. Mnohem větší pozornost byla věnována stanovení síranů, o kterých pojednává kapitola „Komplexometrie aniontů“.

Doporučená stanovení

a) Stanovení barya na thymolftalexon

Ke 100 ml slabě kyselého nebo neutrálního roztoku barya přidáme 3 až 10 ml 1M roztoku NaOH, malé množství indikátoru (1 : 100 s KNO₃) a titrujeme 0,01 až 0,05M EDTA z modrého zabarvení do bezbarva, popř. do kouřově šedého zabarvení.

b) Nepřímé stanovení barya na thymolftalexon

K roztoku obsahujícímu baryum přidáme EDTA v nadbytku a indikátor, silně zalkalizujeme koncentrovaným roztokem amoniaku. Nadbytek EDTA titrujeme 0,05M roztokem hořčíku z kouřově šedé do sytě modré.

Literatura

1. Manns T. J., Reschowský M. U., Certa A. J.: Anal. Chem. 24, 908 (1952).
2. Sijderius R.: Anal. Chim. Acta 10, 517 (1954).
3. Anderegg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G.: Helv. Chim. Acta 37, 113 (1953).
4. Přibil R., Veselý V.: Chemist Analyst 53, 43 (1964).
5. Stabryn J.: Chem. prům. 20, 436 (1970); Anal. Abstr. 21, 929 (1971).
6. Combs H. F., Grove E. L.: Anal. Chem. 36, 400 (1964).
7. Wänninen E.: Acta Acad. Aboensis Mat. Phys. 21, 1 (1960); Anal. Abstr. 7, 5134 (1960).
8. Wänninen E.: Suom. Kemistilehti 29B, 184 (1956); Anal. Abstr. 4, 2582 (1957).
9. Olsen E. D., Novak R. J.: Anal. Chem. 38, 152 (1966).

7.4 Beryllium

$$(\log K_{\text{BeY}} = 9,8) [1]$$

Z hodnoty log K pro beryllium bychom mohli soudit, že jeho nepřímé stanovení např. hořečnatou solí nebude činit obtíže. Ale ve skutečnosti je tomu naopak, komplex Be-EDTA snadno hydrolyzuje. Beryllium se sráží kvantitativně amoniakem [2] nebo fosforečnanem [3] i v přítomnosti nadbytku EDTA. Obě reakce byly využity k vážkovému stanovení beryllia. Dále byla vypracována řada fotometrických metod pro beryllium za stínění interferujících prvků roztokem EDTA. Z experimentálních dat různých autorů usuzujeme, že komplex Be-EDTA existuje jen v úzkém rozmezí pH. Z neutralizačních titračních křivek roztoku Be-EDTA dovozuje Flaschka [4] existenci komplexu při pH v rozmezí od 4 do 5 s pravděpodobnou log K = 9,2. Starostin [5] předpokládá existenci komplexu při pH 7 až 7,5