

CCA-127

541.1:546.817

O određivanju olova merkaptobenzotiazolom u nazočnosti barija

V. Krajovan-Marjanović, R. Podhorsky*, S. Žilić i Dj. Bačić

Zavod za analitičku kemiju, Tehnološki fakultet, Sveučilište, Zagreb,
i Institut za lake metale, Zagreb

Primljeno 22. svibnja 1957.; u prerađenom obliku 5. lipnja 1958.

U nazočnosti tamponske smjese $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ moguće je taloženjem merkaptobenzotiazolom odrediti olovo i uz stotruku količinu barija. Temperatura pri filtraciji taloga ne utječe na rezultate, kao što na njih ne utječe ni razrjeđenje otopine na deseterostruki volumen.

Merkaptobenzotiazol stvara s metalnim ionima helatne spojeve (soli unutarnjeg kompleksa). To svojstvo merkaptobenzotiazola proučavali su Spacu i Kuraš^{1,2,3,4}. Oni su ustanovili, da bi merkaptobenzotiazol mogao da posluži kao dobar analitički reagens za gravimetrijsko određivanje metalnih iona. Zajednički su izradili metode za kvantitativno određivanje nekih metalnih iona i upozorili na mogućnost odjeljivanja na pr. bakra od Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Mg, Ca, Si, Ba i alkalijskih kovina.

Ispitujući uvjete za taloženje olova utvrdili su, da merkaptobenzotiazol u amonijakalnoj otopini stvara s olovnim ionom dvije vrste soli: normalnu žutu sol $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2\text{Pb}$ i bijelu bazičnu sol $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2\text{PbOH}$. Izradili su metodu gravimetrijskog određivanja olova, pri kojoj se taloži i važe bazična olovna sol merkaptobenzotiazola. Spacu i Kuraš nisu ispitivali uvjete kvantitativnog odjeljivanja olova od drugih elemenata.

U vezi s određivanjem olova u mineralima barija činilo nam se zanimljivim ispitati mogućnost taloženja olova merkaptobenzotiazolom u nazočnosti većih količina barija. Rezultati tih ispitivanja izneseni su u ovom radu.

Najprije smo provjerili metodu taloženja prema propisu, što ga daju Spacu i Kuraš. Budući da se pri dodavanju reagensa kap po kap, prema propisu, otopina ohladi prije nego se taloženje završi, pa talog ispadne žućkast (onečišćen normalnom soli), modificirali smo postupak tako, da smo reagens dodavali u slabom mlazu.

U nazočnosti barija opaženo je, da previsoki pH pogoduje taloženju barija. U smjesi amonijeva hidroksida i amonijeva nitrata nađena je tamponska smjesa, koja sprečava taloženje barija, ako su joj sastojine u omjeru 1:8. Ispitan je utjecaj te tamponske smjese na određivanje olova u nenazočnosti barija.

Otopini s konstantnim sadržajem olova dodane su, radi ispitivanja utjecaja dodatka barija, sve veće količine barijeva nitrata, (do omjera $\text{Pb}:\text{Ba}=1:500$); olovo je u njoj određeno modificiranom metodom s merkaptobenzotiazolom.

Pri određivanju olova u nenazočnosti barija volumen u kojem se je vršilo taloženje bio je 10 ml; volumen pri taloženju olova uz barij varirao je u grani-

* R. Podhorsky proveo je statističku obradbu rezultata.

cama od 15 do 210 ml, već prema dodanoj količini barijeva nitrata. Stoga je ispitan utjecaj razrjeđenja na određivanje olova.

U svim dosada navedenim određivanjima filtrirano je odmah nakon taloženja. Da se ustanovi kako na određivanje olova utječe stajanje nakon taloženja, t. j. čekanje, prije filtriranja, dok se otopina ne ohladi, izvedeno je još nekoliko određivanja kod različitih razrjeđenja, a filtriranje je obavljeno pošto se otopina ohladila.

EKSPERIMENTALNI DIO

Reagensi

Osnovna otopina olovnog nitrata sadrži u 1 ml 4,932 mg olova, odnosno 7,880 mg olovnog nitrata.

Otopina barijeva nitrata pripravljena je otapanjem barijeva nitrata p. a. u vodi. Barij je u otopini određen sulfat-metodom; ustanovljeno je, da 1 ml te otopine sadrži 25,00 mg barija, odnosno 47,57 mg barijeva nitrata.

Otopina A merkaptobenzotiazola dobivena je otapanjem 1 g merkaptobenzotiazola u 100 ml 2,5%-tnog amonijaka. Zbog raspadanja reagensa u otopini potrebno je otopinu pripremiti neposredno prije upotrebe.

Otopina B merkaptobenzotiazola pripravljena je otapanjem 1 g merkaptobenzotiazola u 100 ml 2,5%-tnog amonijaka. Po završenom otapanju u amonijaku dodano je otopini 20 g amonijeva nitrata. I otopinu B treba — kao i otopinu A — pripremiti neposredno prije upotrebe.

Otopina I za ispiranje taloga je 2,5%-tna otopina amonijaka.

Otopina II za ispiranje taloga pripravljena je otapanjem 100 g amonijeva nitrata u 1000 ml 2,5%-tnog amonijaka.

Sve upotrebene reagencije bile su čistoće p. a.

Postupak

Späcu i Kuraš daju za određivanje olova merkaptobenzotiazolom ovaj propis:

Vrućoj neutralnoj vodenoj otopini olovne soli doda se svježe pripravljene 1%-tne otopine merkaptobenzotiazola u 2,5%-tnoj otopini amonijaka (otopina A). Otopina se daje iz birete, kap po kap, uz neprekidno miješanje. Nastali bijeli pahuljasti talog filtrira se kroz lončić za filtraciju, ispiru 2,5%-tnom otopinom amonijaka (otopina I) i suši do stalne težine kod 110°C. Za taloženje treba dodati količinu reagensa najmanje triput veću od teorijski potrebne. (Mi smo upotrebili jenski lončić za filtraciju s oznakom IG3).

Po tom propisu izvršena su ova određivanja:

U 1. nizu pokusa izvršeno je određivanje olova u čistoj otopini olovnog nitrata.

U 2. nizu pokusa izvršeno je određivanje olova u čistoj otopini na isti način, samo što je reagens dodan iz birete u slabom mlazu, uz neprekidno miješanje.

U 3. nizu pokusa taloženje olova iz čiste otopine obavljeno je otopinom B, t. j. u nazočnosti tamponske smjese. Talog je ispran najprije otopinom za ispiranje II, a zatim je otopinom za ispiranje I — ispran amonijev nitrat iz taloga.

U 4. nizu pokusa vršeno je određivanje olova na isti način kao u 3. nizu, ali su otopini, u kojoj se određivalo olovo, dodane tolike količine barijeva nitrata, da je omjer Pb : Ba bio 1 : 2,5, 1 : 10, 1 : 25, 1 : 50, 1 : 100, 1 : 200 i 1 : 500 (po 5 određivanja sa svakim dodatkom barija).

U 5. nizu pokusa određivanje olova u čistoj otopini izvršeno je na isti način kao u 2. nizu, ali je samo u 3 pokusa toga niza otopina olova ostala nerazrijeđena; u ostalim pokusima otopina je razrijeđena na 110 odnosno 210 ml (po 3 pokusa sa svakim razrjeđenjem).

U 6. nizu pokusa rađeno je kao u 5. nizu, samo je talog filtriran istom kad se otopina ohladila.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici I statističkim mjerama za pojedine nizove pokusa. U prvom stupcu tablice naveden je broj pokusnog niza, u drugom broj određivanja u nizu, u trećem prosjek (aritmetička sredina)

rezultata određivanja olova, u četvrtom standardna devijacija za rezultate odnosnoga niza (ili navedenog broja određivanja u nizu), a u petom su kratko ponovljeni uvjeti pokusa.

TABLICA I

Po- kusni niz	Broj pokusa	Prosje- k mg Pb	Stan- dardna devijacija	Uvjeti pokusa
1	21	48,70	0,7995	Bez Ba, bez tamp., kap po kap
2	20	49,69	0,5360	Bez Ba, bez tamp., u mlazu
3	12	50,23	0,4257	Bez Ba, s tamponom
	5	49,66	0,3952	Pb : Ba = 1 : 2,5
	5	49,67	0,4475	1 : 10
	5	50,32	0,7286	1 : 25
4	5	49,99	0,8215	1 : 50
	5	49,99	0,6318	1 : 100
	5	48,42	0,3669	1 : 200
	5	48,95	0,7994	1 : 500
	3	49,21	0,4748	Vol. 10 ml, filtrirano vruće
5	3	49,55	0,5220	110 ml, „
	3	48,40	0,4133	210 ml, „
	3	49,24	0,2884	Vol. 10 ml, filtrirano hladno
6	3	49,69	0,4993	110 ml, „
	3	48,48	0,1473	210 ml, „

U tablici II navedeni su rezultati statističke analize prvih triju nizova pokusa. *F*-teskom je ispitana signifikantnost razlika među devijacijama, a *t*-testom ispitane su razlike između prosjeka tih nizova. Budući da je nivo signifikantnosti za razliku prosjeka vrlo visok, a za razliku standardnih devijacija vrlo nizak, zaključujemo, da je razlika standardnih devijacija samo

TABLICA II

Po- kusni niz	Testiranje razlike prosjeaka		Testiranje razlike standardne devijacije	
	<i>t</i>	Nivo signifi- kantnosti	<i>F</i>	Nivo signifi- kantnosti
1	4,5198	0,01	2,22	0,10
2	3,073	0,01	1,59	0,10
3				

slučajna, a razlika među prosjecima bitna. To znači: pouzdanost (preciznost) određivanja jednaka je, kad se reagens dodaje kap po kap i kad se dodaje u slabom mlazu, kad se dodaje tamponska smjesa i kad se ne dodaje, ali prosjek rezultata pokazuje tendenciju da bude značajno viši, kad se dodaje reagens u mlazu, nego ako se dodaje kap po kap, a još viši, ako se doda tamponska smjesa.

Rezultati 4., 5. i 6. niza pokusa statistički su obrađeni analizom varijance. Primijenjen je Bartlettov test. Rezultati toga testa navedeni su na lijevoj strani tablice III. Budući da su razine vjerojatnosti visoke, zaključujemo, da su razlike među standardnim devijacijama slučajne. Postoji dakle homogenost varijance, pa se analiza varijance smije primijeniti.

TABLICA III

Po- kusni niz	Bartlettov test		Analiza varijance			
	χ^2	Nivo vjero- jatnosti	s^2 unutar grupa	s^2 među grupama	F	Nivo signifi- kantnosti
4	5,228	0,50	0,3890	2,2004	5,65	0,01
5	3,298	0,70	0,1687	0,8944	5,30	0,01
6						

Na desnoj strani tablice III navedene su na poznati način izračunate varijance unutar grupa i među grupama, kao i rezultati F -testa s obzirom na signifikantnost njihove razlike. Iz tih brojki za 4. niz razabiremo, da je razlika među objema varijancama vrlo signifikantna, t. j. da među prosjecima grupa s različitim sadržajem barija ima bar jedan, koji se od ostalih bitno razlikuje.

Analiza varijance prvih pet grupa 4. niza (provedena na isti način) pokazuje, da među njihovim prosjecima nema bitne razlike, a isto tako da je nema ni između posljednjih dviju grupa. Značajna razlika postoji dakle između zajedničkog prosjeka prvih pet grupa (49,93) i zajedničkog prosjeka posljednjih dviju grupa (48,68). Zaključujemo dakle, da je svejedno ima li barija u omjeru 1 : 2,5 ili više (do uključivo 1 : 100), ali da povišenje nazočnog barija na omjer 1 : 200 ili 1 : 500 značajno smanjuje rezultate.

Testiranje razlike između prosjeka prvih pet grupa 4. niza i prosjeka 3. niza t -testom pokazuje, da između tih prosjeka nema značajne razlike. Dodatak barija otopini olova, do omjera 1 : 100, ne utječe, dakle, na rezultate određivanja olova.

Testiranje razlika između svih prosjeka 5. i 6. niza, uzetih zajedno, s pomoću analize varijance, pokazuje, da i među tim prosjecima ima bar jedan, koji se od ostalih bitno razlikuje (v. tablicu III). U ovom je slučaju, međutim, razlika mogla nastati bilo zbog razrjeđivanja, bilo zbog ohlađivanja (odnosno stajanja) otopine, bilo i s jednog i s drugog razloga.

Da se utvrdi taj razlog, nadopunjena je analiza varijance prema shemi tablice IV.

TABLICA IV

	10 ml	110 ml	210 ml	
Filtrirano vruće	49,21	49,55	48,40	49,05
Filtrirano hladno	49,24	49,69	48,48	49,13
	49,22	49,62	48,43	

Iz tablice V razabire se, da samo među prosjecima stupaca ima bar jedan, koji se od ostalih razlikuje. *t*-Test razlike između prvih dvaju prosjeka stupaca pokazuje, da među njima bitne razlike nema; značajna je razlika dakle samo između zajedničkog prosjeka prvih dvaju stupaca i prosjeka posljednjega stupca. To znači, da vruće ili hladno filtriranje ne donosi razlike; pri povećanju volumena razrjeđenjem nastala je međutim značajna razlika u rezultatima (smanjenje) istom kad se volumen povećao na 210 ml.

TABLICA V

Izvor varijance	Varijanca	F	Nivo signifikantnosti
među recima	0,0242	0,143	nesign.
među stupcima	2,2187	5.301	0,01

LITERATURA

1. G. Spacu i M. Kuraš, *Z. anal. Chem.* **102** (1935) 24.
2. G. Spacu i M. Kuraš, *Z. anal. Chem.* **102** (1935) 108.
3. G. Spacu i M. Kuraš, *J. prakt. Chem.* **144** (1935) 106.
4. G. Spacu i M. Kuraš, *Z. anal. Chem.* **104** (1936) 88.
5. Vidi na pr. Snedecor, *Statistical Methods*, Ames (Iowa) 1946.

ABSTRACT

On the Determination of Lead with Mercaptobenzthiazole in the Presence of Barium

V. Krajočan-Marjanović, R. Podhorsky, S. Žilić and Dj. Bačić

The method for the determination of lead by precipitation with mercaptobenzthiazole according to Spacu and Kuraš was applied to the determination of lead in presence of larger quantities of barium. The separation of lead from barium was successful when in the precipitation ammonium hydroxide-ammonium nitrate buffer solution was added. It was shown that barium does not influence the results if the ratio of lead to barium does not exceed 1:100. The influence of time on the precipitate before filtration, the influence of temperature on filtration and the influence of dilution of the solution was also investigated. It was found that the time during which the precipitate was left standing before filtration, the temperature of the solution during filtration and the dilution of the solution with tenfold quantity of water have no influence on the results.

LABORATORY FOR ANALYTICAL CHEMISTRY
FACULTY OF TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF ZAGREB
AND
INSTITUTE OF LIGHT METALS
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received May 22, 1957; in revised form June 5, 1958