

Komplexometriás és aszkorbinsavas eljárások alkalmazása talajvizsgálatoknál

SZÜCS LÁSZLÓ

Agrokémiai Kutató Intézet, Talajtani Osztálya, Budapest

A talajok sokoldalú, beható tanulmányozását a klasszikus analitikai eljárások [3] hosszadalmas volta miatt a hazai talajlaboratóriumok csak igen szűk korlátok között alkalmazták. Az eddigi talajtérképezési munkák során a teljes részletekben előtalajvizsgálatok csak a legkritikább esetben váltak szükségessé, ma azonban a genetikus szemlélet nézőpontjából a talajok legszélesebbkörű tanulmányozására van szükség. Kívánatos tehát, hogy az említett klasszikus módszereket továbbfejlesszük, ill. kibővítsük olyan analitikai eljárásokkal, amelyek lehetővé teszik tömegvizsgálatokra való alkalmazásukat is.

Ezért megvizsgáltam az iparban manapság széles körben alkalmazott komplexometriás titrálási módszerek használhatóságát talajkivonatokban. E módszerek ipari felhasználásáról ma már több szakirodalmi adat [4, 5, 6] áll rendelkezésre, sőt a talajok és öntözővizek Ca és Mg tartalmának meghatározására [2] is van utalás. Dolgozatomnak nem az a célja, hogy a komplexometriás eljárások elméleti kérdésével foglalkozzam, ezt az idézett irodalom messzemenően tisztázza, csupán receptúrát szeretnék adni az alumínium, vas, kalcium és magnézium komplexometriás titrálással történő gyors meghatározására talajkivonatokban.

Az irodalmi adatok szerint az etiléndiamintetraecetsavas dinátrium, az ún. Komplexon III, több fémionnal nagyon stabil chelate kötésű komplexet ad. E komplexképződési reakciók egyes fémionokra bizonyos p_H értékek mellett pillanatszerűek és mellékreakciómentesek. A komplexon III-al való titrálás végpontját az egyes fémionra érzékeny indikátor jelzi. Ilyen alkalmas indikátor az alumíniumra a ferro-ferricianid-benzidin, a kalciumra a murexid, a magnéziumra az eriokrómfekete T. és a vasra a szulfoszalicilsav.

A komplexometriás eljárásokat a talajok teljes kémiai elemzésénél használtam fel. Természetesen egyéb talajvizsgálati meghatározásoknál is felhasználható, ahol az említett fémionok bármelyikének vizsgálata szükséges, csak a kiindulási törzsoldat mennyiségét kell esetleg megváltoztatni.

A teljes kémiai elemzésnél a feltárást Gedroic [3] klasszikus módszere szerint végeztem alkalikarbonát-keverékes ömlesztéssel és a kovasavat is e módszer szerint határoztam meg gravimetriásan. A kovasavról leszűrt szüredékből az alumíniumot, vasat, kalciumot és a magnéziumot az alábbiak szerint határoztam meg.

Alumínium térfogatos meghatározása ferroferricianid és benzidin indikátor jelenlétében Komplexon III-al

Az alumínium térfogatos meghatározása minden egyéb zavaró ion leválasztása nélkül elvégezhető, ha az 5–6,6 p_H -ra beállított törzsoldatban a zavaró ionokat komplexbe visszük komplexon III. felesleggel. Savanyú közegben az alkáli földfémek zavaró hatása nem érvényesül. A komplexon felesleget ferroferricianid-

benzidin indikátor jelenlétében cink-oldattal hatástalanítjuk. Ezután natriumfluoridot adunk az oldathoz, a natriumfluorid hatására az alumínium kriolit képződése közben kilép a komplexből és az alumíniumhoz kötött komplexon felszabadul. A felszabadult komplexont ugyancsak ferroferricianid-benzidines indikátor mellett cink mérőoldattal megtitráljuk. Az így fogyott cinkklorid mérőoldat mennyiségéből a jelenlevő alumínium mennyisége meghatározható.

Kémszerek

0,1 n Komplexon III oldat készítése. 18,605 g komplexon III-at 1000 ml-es normállombikban deszt. vízzel feloldunk úgy, hogy az oldatot ammóniával metilvörös indikátor jelenlétében semlegesítjük (barack-rózsaszín), majd oldódás után deszt. vízzel jelíg töltjük. A mérőoldat faktorát bármilyen fémsóoldatra nézve meghatározhatjuk. Az oldat titerállandó.

Pontosan beállított 0,1 n Komplexon III oldat

1 ml-e megfelel :	1,348 mg Al-nak
1 ml-e megfelel :	2,548 mg Al_2O_3 -nak
1 ml-e megfelel :	2,792 mg Fe-nak
1 ml-e megfelel :	3,992 mg Fe_2O_3 -nak
1 ml-e megfelel :	2,004 mg Ca-nak
1 ml-e megfelel :	2,804 mg CaO-nak
1 ml-e megfelel :	1,216 mg Mg-nak
1 ml-e megfelel :	2,016 mg MgO-nak

0,1 n cinkklorid mérőoldat készítése. Vegytiszta fém-cinkből bemérünk pontosan 3,269 g-t, melyet 1000 ml-es n. lombikban kb. 15 ml cc. sósavban (hozzáadunk még ugyanannyi deszt. vizet is) feloldunk. Feloldás után kb. félig töltjük deszt. vízzel és metilvörös indikátor mellett ammóniával semlegesítjük, majd semlegesítés után jelíg töltjük. A mérőoldat faktorát Komplexon III-al meghatározzuk.

Ammóniumacetát puffer. 500 g ammóniumacetátot 1000 ml deszt. vízben oldunk és adunk hozzá még 20 ml jégecetet.

Benzidin. 2 g benzidint 40 ml jégecetben feloldunk.

Ferro-ferricianid elegy. a) 1%-os káliumferricianid. 1 g káliumferricianidot 100 ml deszt. vízben oldunk. Az oldat sokáig nem tartható el. Legalább hetenként friss oldatot kell készíteni.

b) 1%-os káliumferrocianid. 1 g káliumferrocianidot 100 ml deszt. vízben oldunk. Az oldat több hónapon keresztül eltartható.

Az elegyet oly módon készítjük, hogy 20 ml 1%-os káliumferricianid oldatot és 5 ml 1%-os káliumferrocianid oldat elegyét 100 ml-re hígítjuk. Az elegyet naponta készítjük.

Telített nátriumfluorid oldat. 50 g nátriumfluoridot 1000-re oldunk.

1:1 hígítású sósav.

Tömény ammónia.

A meghatározás módja

A kovasav leválasztása után maradt törzsoldatból 20 ml-t titráló lombikba pipettázunk, majd feleslegben 10 ml 0,1 n komplexon III. oldatot és 100–130 ml deszt. vizet adunk hozzá és 30–40 fokra melegítjük. A felmelegített oldatot metilvörös indikátor jelenlétében barack-rózsaszínig semlegesítjük és adunk hozzá 3 ml 1:1 hígítású sósavat és 20 ml ammóniumacetátpuffert. Oldatunkat ezután

3 percig forraljuk, majd hűtjük. Hűtés után hozzáadunk 10 csepp jégecetes benzidint és 1 ml ferroferricianidos elegyet, majd 0,1 n cinkklorid mérőoldattal a komplexon III. feleslegét megtitráljuk. A színátcsapás sárgás-rózsaszínből kékbe megy át.

A megtitrált oldathoz 30 ml telített semleges nátriumfluorid oldatot adunk és forrásig melegítjük. Utána 2–3 percig állni hagyjuk, majd lehűtjük. Lehűlés után újabb 1 ml ferroferricianid elegy hozzáadása után az alumínium által megkötött és nátriumfluorid hatására felszabadult komplexon III-at 0,1 n cinkklorid mérőoldattal megtitráljuk. A második titrálásnál fogyott 0,1 n cinkklorid mérőoldat mennyiségéből a jelenlévő alumínium, ill. alumíniumoxid mennyisége kiszámítható.

A vas térfogatos meghatározása aszkorbinsav mérőoldattal

A vasnak komplexometrikus titrálással való meghatározása helyett a vasnak aszkorbinsav mérőoldattal való meghatározását választottam. A szakirodalom adatai szerint [1] az aszkorbinsav (C vitamin) a vas (III)-ionokat a következő egyenlet szerint redukálja:



Savanyú közegben az aszkorbinsav oxidálódása közben a háromértékű vasat redukálja és ha az aszkorbinsavat mérőoldatként alkalmazzuk, a vasmeghatározás térfogatos úton elvégezhető. A titrálás végpontjának jelzésére variaminkéket használunk, amely a háromértékű vassal ibolyaszíneződést, míg a kétértékű vassal színtelen vegyületet ad.

Kémszerek

0,1 n aszkorbinsav. 4,4 g aszkorbinsavat pontosan bemérünk és 500 ml-es mérőlombikban deszt. vízzel feloldunk, feloldás után jelig töltjük. Az aszkorbinsav levegőn bomlik, ezért tökös bürettában tartjuk és ferroammonszulfát tartalmú levegőszűrővel védjük. Az aszkorbinsav mérőszámát ismert vas-standardra adjuk meg.

1 ml 0,10 n. aszkorbinsav megfelel 5,584 mg Fe-nek

1 ml 0,10 n. aszkorbinsav megfelel 7,984 mg Fe_2O_3 -nak

cc. Hidrogénperoxid.

Tömény ammónia.

1 + 4 hígítású sósav.

Variaminkék indikátor. 1 g variaminkék és 500 g NaCl finoman porrá törve.

A meghatározás módja

A feltárt talaj törzsoldatából 50 ml-t titráló lombikba pipetázunk. Az oldatot fenolftalein jelenlétében ammóniával semlegesítjük. Semlegesítés után az oldathoz 1–2 csepp sósavat adunk, hogy az indikátor gyenge rózsaszínét eltüntessük. Néhány csepp hidrogénperoxiddal a vasat feloxidáljuk. A H_2O_2 feleslegét főzéssel elbontjuk, majd az oldatot lehűtjük. Ezután adunk hozzá 5 ml 1 + 4 hígítású sósavat és deszt. vízzel kb 70 ml-re hígítjuk. Ezután az oldatot fellemelegítjük 50–60 fokra. Feljebb nem szabad menni, mert az indikátor bomlik. Teszünk hozzá 20 centigrammnak megfelelő száraz hígítású variaminkéket és aszkorbinsav mérőoldattal megtitráljuk. A redukció végpontját az ibolyaszínű oldat elszíntelenedése jelzi. A fogyott 0,1 n aszkorbinsav mennyiségéből a vas, ill. a vasoxid kiszámítható.

A kalcium és magnézium egymásmelletti meghatározása komplexon mérőoldattal

A módszer lényege az, hogy a kalcium ion a komplexon III-al stabilabb komplexet képez, mint a magnézium ion. Így a komplexon III-al előbb a kalcium ion lép reakcióba és csak ezután a magnézium ion. A meghatározásnál úgy járunk el, hogy a meghatározandó oldat pH -ját kalcium esetében 11–12 pH értékre állítjuk be és ebben a lúgos közegben murexid indikátor jelenlétében 0,1 n komplexon III-al megtitráljuk a kalciumot. A megtitrált oldatban levő murexid indikátort sósavval megbontjuk és az oldat pH -ját 9–10 értékre ammóniával beállítva a magnéziumot eriokrómfekete indikátor jelenlétében komplexon III-al megtitráljuk. Az irodalom adatai szerint [5] ha a titráló oldat sok magnéziumot tartalmaz, akkor a kalcium titrálás előtti lúgosításakor magnéziumhidroxid csapadék válik ki. Ez kálium-nátriumtartaráttal meggátolható, azonban az utóbbi a kalciumot is komplexbe viszi és jöllehet a komplexon III a tartarát komplexet is megbontja, azonban a végpont észlelését bizonytalanná teszi. Ezért, ha a vizsgálandó törzsoldatunkban a magnézium mennyisége 12–15 mg/100 ml-nél nem nagyobb, úgy a csapadék kiválása mellett is jól meghatározható a kalcium. Nagyobb magnézium mennyiség esetében kevesebb törzsoldatból kell kiindulni. Tapasztalat azt mutatja, hogy ez a probléma talajtörzsoldatok esetében fel sem merül, mert lényegesen kevesebb a magnézium mennyisége a talajtörzsoldatokban, mint a fent jelzett határérték. Az anionok a meghatározást általában nem zavarják. Ellenben a nehéz fémeket előzőleg le kell választani.

Kémszerek

0,1 n komplexon III mérőoldat készítése, mint az alumínium meghatározásnál. Murexid indikátor. Finomra porított murexid és p. a. KNO_3 1 : 800 arányú keveréke.

Eriokrómfekete T indikátor. Finomra porított eriokrómfekete T és p. a. KNO_3 1 : 500 arányú keveréke.

5 n. sósavoldat.
10%-os nátriumhidroxid
Tömény ammónia.
cc. hidrogénperoxid.
6%-os vízüveg.

A meghatározás módja

A kovasavról leszűrt törzsoldatból 50 ml-t főzőpohárba pipettázunk, felhígítjuk kb. 150 ml-re deszt. vízzel és egy csepp metilvörös indikátor jelenlétében ammóniával barack-rózsaszínig semlegesítjük. Arra vigyázzunk, hogy vas ne váljon ki. Legjobb semlegesítés után egy-két csepp 1 : 1 hígítású sósavval gyengén megsavanyítani. Néhány csepp hidrogénperoxiddal a vasat oxidáljuk. A fölös peroxidot gyenge főzéssel megbontjuk. Ezután ammóniát csepegtetünk hozzá addig, míg túros csapadék nem keletkezik. Ekkor leválik a vas és az alumínium. Ammónia felesleget hozzáadni nem szabad. Az oldatot még néhány percig forrponton tartjuk, majd rövid állás után redős szűrőn forrón szűrjük. A csapadékot 4–5-ször forró vízzel kimossuk. A víztiszta szüredékből a kalciumot és magnéziumot a következőképpen határozzuk meg.

A szüredékhez adunk 2 ml 6%-os vízüveg oldatot, (az esetleg még oldatban levő alumínium kicsapására) 10 ml 10%-os nátriumhidroxidot, valamint 20 centigrammnak megfelelő murexid indikátort és az oldatban levő kalciumot 0,1 n komp-

lexon III-al megtitráljuk. A titrálás végpontját a rózsaszínből bíborlilaszínbe való átcsapás jelzi.

A titrálás után adunk az oldathoz 10 ml 5 n sósavat a murexid indikátor megbontására és elszíntelenedés után adunk hozzá 15 ml tömény ammóniát és kb. 40 fokra felmelegítjük. A meleg titrálendő oldathoz 30 cg-nak megfelelő eriokróm-fekete T indikátort adunk és a magnéziumot 0,1 n komplexon III. mérőoldattal megtitráljuk. A titrálás végpontját a borvörös színből a búzavirágkék színbe való átcsapás mutatja.

A fogyott 0,1 n komplexon mérőoldat mennyiségéből a kalcium és magnézium, ill. azok oxidjai kiszámíthatók.

Összefoglalás

Az iparban széles körben alkalmazott komplexometrikus eljárások a talajvizsgálatoknál is igen jól felhasználhatók.

Lényegük, hogy nevezett fém ionok komplexon III-al igen stabil chelatekomplexet alkotnak, melyek meghatározott közegben az egyes fém ionokra érzékeny indikátor jelenlétében jól titrálhatók. Így az alumínium közvetett úton 5–6,6 pH -jú közegben ferroferricianid-benzidin indikátor jelenlétében cinkkloriddal, a kalcium 11–12 pH -jú közegben murexid és a magnézium 9–10 pH -jú közegben eriokróm-fekete T indikátor jelenlétében komplexon III-al közvetlenül titrálható. A vas-meghatározását savanyú közegben aszkorbinsavval végeztem el variáminkék indikátor jelenlétében.

A talajkivonatok alumínium, vas, kalcium és magnézium tartalmának meghatározására az eddigi, hosszadalmas klasszikus analitikai eljárások helyett lényegesen gyorsabb meghatározási módszert alkalmaztam.

Érkezett : 1955. május 13.

Irodalom

- [1] Berezky, É., Henszelmann, Fr. & Tamás, F. : Szilikátipari vizsgálatok. Nehézipari Könyvkiadó. Budapest. 1953.
- [2] Fekete, L. : A talaj és öntözővíz Ca és Mg tartalmának komplexometriás meghatározása. OMMI Évkönyve. II. 165. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1954.
- [3] Gedroic, K. K. : Chemische Bodenanalyse. Verlag von Gebrüder Borntraeger. Berlin. 1926.
- [4] Kőrös, E. : Magyar Kémikusok Lapja. 8. 193. 1953.
- [5] Kőrös, E. : Magyar Kémiai Folyóirat. 59. 137. 1953.
- [6] Sajó, I. : Magyar Kémiai Folyóirat. 60. 268. 1954.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ И АСКОРБИНОВОКИСЛЫЙ МЕТОДЫ ПОЧВЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Л. Сюч

Научно-Исследовательский Институт, Агрохимический Отдел Почвоведения, Будапешт (Венгрия)

Резюме

До сих пор при определении в водной вытяжке содержания алюминия, железа, кальция и магния применяли длительные классические, аналитические методы. Я применил более быстрый метод определения. Комплексометрический метод, широко применяемый в промышленности, можно успешно применять в почвенном исследовании.

Сущность этого метода состоит в том, что эти металлические ионы с комплексоном III дают стабильные комплексы, которые в определенной горной породе на некоторые металлические ионы, при присутствии чувствительного индикатора хорошо можно титровать. И так алюминий посредственным путём в горной породе где рН 5—6,6 при присутствии ферро феррицианид — бензидин индикатора с цинхлоридом, а кальций в горной породе при рН 11—12 мурексид, и магний в горной породе где рН 9—10 при присутствии эриокром чёрного индикатора можно титровать непосредственно с комплексоном III. Железо в кислой горной породе определил аскорбиновой кислотой в присутствии вариамин синего индикатора.

Anwendung komplexometrischer Verfahren und der Ascorbinsäure-Methode bei Bodenuntersuchungen

L. SZÜCS

Agrochemisches Forschungsinstitut, Abteilung Bodenkunde, Budapest (Ungarn)

Zusammenfassung

An Stelle der bisherigen langwierigen, klassischen analytischen Verfahren wurde eine wesentlich schnellere Methode zur Bestimmung des Aluminium-, Eisen-, Kalzium- und Magnesiumgehaltes der Bodenauszüge angewendet.

Die komplexometrischen Verfahren, die in der Industrie vielseitig zur Anwendung kommen, können auch bei den Bodenprüfungen gut benützt werden.

Das Wesen dieser Verfahren besteht darin, dass die erwähnten Metallionen mit Komplexon III sehr stabile Chelate-Komplexe bilden, die dann in einem bestimmten Medium im Beisein eines für die einzelnen Metallionen empfindlichen Indikators gut titrierbar sind. Auf diese Weise kann in 5—6,6 pH Medium Aluminium im Beisein von Ferrozyanblau-Benzidin als Indikator mit Zinkchlorid indirekt, ferner in 11—12 pH Medium Kalzium im Beisein von Murexid mit Komplexon III direkt, und schliesslich in 9—10 pH Medium Magnesium im Beisein von Eriochromschwarz T ebenfalls mit Komplexon III und direkt titriert werden. Eisen wurde in saurem Medium mit Ascorbinsäure im Beisein von Variaminblau als Indikator bestimmt.