

WŁADYSŁAW AUGUSTYN, MARIA KOZIELSKA

METODA OZNACZANIA SODU I POTASU W OPARCIU O RÓWNOWAGĘ
W ROZTWORZE NASYCONYM W FLUOROKRZEMIAN POTASOWY

Z badań nad równowagą w układzie:

kryształy K_2SiF_6 - roztwór H_2O - SiF_6^{2-} - SO_4^{2-} - H^+ - K^+

kryształy Na_2SiF_6 - roztwór H_2O - SiF_6^{2-} - SO_4^{2-} - H^+ - Na^+

wyniknęła możliwość zastosowania jej do ilościowego oznaczania potasu i sodu w roztworach nie zawierających innych kationów. Fazy stałe Na_2SiF_6 i K_2SiF_6 znacznie różnią się rozpuszczalnością w wodzie. W roztworach zawierających sole amonowe rozpuszczalność Na_2SiF_6 - jak to stwierdziliśmy - zwiększa się, nie ulega natomiast wyraźniejszej zmianie rozpuszczalność K_2SiF_6 .

Jeżeli do roztworu zawierającego jony Na^+ i K^+ wprowadzi się jony SiF_6^{2-} , to zależnie od ich stężeń może się wydzielić faza K_2SiF_6 lub Na_2SiF_6 względnie obydwie.

Jako podstawową zasadę dla oznaczania potasu przyjęto:

- 1) wytrącenie z roztworu zawierającego obydwie kationy tylko fazy K_2SiF_6 działaniem $(NH_4)_2SiF_6$,
- 2) miareczkowe oznaczenie w roztworze jonu SiF_6^{2-} .

Podstawy do obliczenia zawartości jonów K^+ w roztworze przedreakcyjnym istnieją wtedy, jeżeli poza tym są znane:

- a) ilość dodanego $(NH_4)_2SiF_6$ (stechiometrycznie większa od ilości jonów potasowych),

b) koncentracja jonów K^+ w roztworze poreakcyjnym i objętość tego roztworu V .

Koncentracja jonów K^+ zależy od stężenia SiF_6^{2-} i dlatego opracowanie metody mogłoby w zasadzie ograniczyć się do wyznaczenia tej funkcji. Komplikacją wtedy jest jednak wpływ jonów Na^+ , NH_4^+ i SO_4^{2-} , których stężenia mogą być tu różne. Z uwagi na to opracowano inne rozwiązanie, zapewniające ściśle zdeterminowane warunki oznaczenia.

Jako podstawę założono użycie w analizie siarczanów sodu i potasu w znanej ilości G . Doświadczalnie oznaczono najmniejszą objętość roztworu konwersyjnego V zawierającego 1 g Na_2SO_4 , z którego faza Na_2SiF_6 przy koncentracjach $(NH_4)_2SiF_6$ odpowiadających około 150% ilości stechiometrycznej już się nie wydziela.

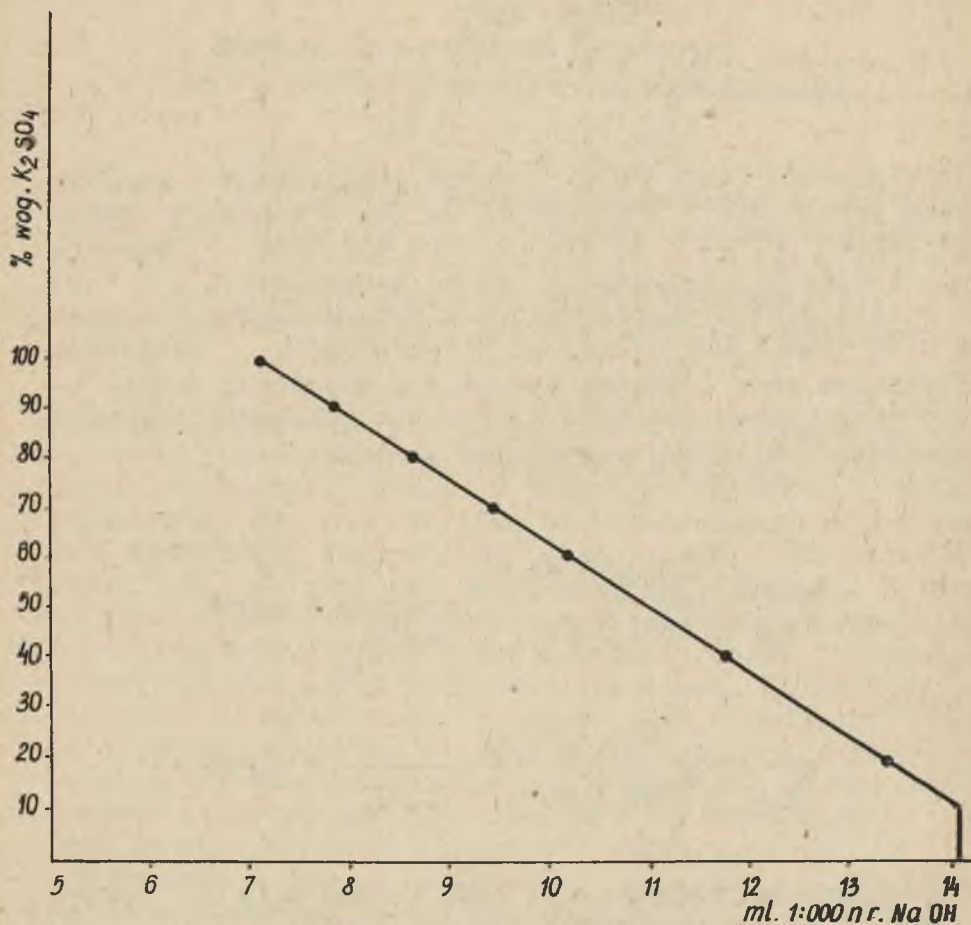
Z kolei sporządzono mieszanki $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ o różnym ściśle znanym składzie procentowym i rozpuszczono je w ilości 1,0000 g w wodzie o dokładnie odmierzonej objętości V_1 . Do otrzymanych roztworów wprowadzano następnie przy intensywnym mieszaniu mianowany 1 n roztwór $(NH_4)_2SiF_6$, odmierzany zawsze w tej samej objętości V_2 . Sumaryczna objętość $V_1 + V_2$ spełniała warunek:

$$\frac{G}{V} = \frac{G}{V_1 + V_2}.$$

Po kilkunastu minutach w sklarowanej części roztworu poreakcyjnego miareczkowano jon SiF_6^{2-} (wg opracowania własnego) roztworem 0,5 n NaOH w obecności $MgCl_2$ i czerwieni Kongo w temperaturze ok. $100^\circ C$.

Procentową zawartość jonu K^+ podano na wykresie jako funkcję objętości 1,0000 n roztworu NaOH wyznaczoną dla

$$\frac{G_{Na_2SO_4 + K_2SO_4}}{V_{H_2O} + V_{(NH_4)_2SiF_6}} = 0,00714$$



Oznaczanie potasu i sodu

$$\% K_2SO_4 = f(V \text{ 1 n r.ru NaOH})$$

Układ reakcyjny: 1,0000 g. (NaSO₄ + K₂SO₄) + 120,0 ml H₂O +
 + 20,0 ml. r.ru 1,000 n(NH₄)₂SiF₆

Miareczkowana objętość = 25,0 ml. Temp. 20°

oraz

$$\frac{G_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}} = 0,0120$$

Odpowiada ona temp. 20°C. Funkcja przedstawia prostą, która przechodzi w prostopadłą do osi rzędnych w punkcie zaniku warunków do wydzielania się fazy K_2SiF_6 . Jest to granica oznaczania dolnej zawartości K^+ .

W celu wykorzystania metody w pełnym zakresie składu od 0 do 100% K_2SO_4 należy po rozpuszczeniu zważonych siarczanów sodu i potasu wprowadzić dodatkowo znaną ilość mianowanego roztworu K_2SO_4 oraz zwiększyć odpowiednio ilość $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ zachowując warunki:

$$\frac{G_{\text{K}_2\text{SO}_4} + G_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} + V_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \text{const}$$

$$\frac{G_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} + V_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \text{const}$$

Względny błąd oznaczenia jest bardzo mały i wynosi przy 100% zawartości K_2SO_4 + 0,6%. Przy niższych zawartościach K_2SO_4 jest on odpowiednio większy. Z uwagi na to, że wyodrębnienie krystalicznych siarczanów sodu i potasu w toku analizy nie przedstawia trudności, metoda mogłaby mieć zastosowanie ogólniejsze.