

RÝCHLE STANOVENIE CELKOVEJ SÍRY V SÍRNIKOKH, SIRIČITANOCH A TIOSÍRANOCH POMOCOU KATEXU A KONDUKTOMETRICKEJ TITRÁCIE

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

V niektorých technických zlúčeninách síry, ako sú sírniky, siričitany, tiosíraný a pod., často treba prekontrolovať čistotu popri stanovení vlastných aniónov aj stanovením celkového obsahu síry, čo ukáže, nakoľko sú znečistené oxydačnými splodinami. Spravidla sa pri tom postupuje tak, že sa analyzovaná látka oxyduje vhodným oxydovadlom, pričom všetky formy síry prejdú na sírany, ktoré sa po okyslení stanovia gravimetricky ako síran bárnatý. Tento najbežnejší analytický postup je však časove dosť náročný, pretože zrazenina musí stáť asi 10 hodín, aby nastalo kvantitatívne vylúčenie BaSO_4 v dobre filtrovateľnej forme, takže výsledok analýzy sa spravidla získa až na druhý deň. Nedostatky uvedenej metódy možno do značnej miery odstrániť pomocou vymieňačov iónov, ktoré zo síranov kvantitatívne uvoľňujú kyselinu sírovú. Táto sa dá potom stanoviť bežnou titráciou lúhom alebo konduktometrickou titráciou chloridom, resp. octanom bárnatým. Obidve metódy sa už použili na stanovenie síry v síranoch [1, 2] a uplatňujú sa s dobrými výsledkami aj pri stanovení celkovej síry v sírnikoch, siričitanoch, tiosíranoch, prípadne v roztokoch obsahujúcich zmes týchto zlúčenín, ako sú napr. sulfátové varné láhvy [4]. Celková doba rozboru sa skráti na 1—2 hod., pričom výsledky sú dobre reprodukovateľné.

Experimentálna časť

I. Oxydácia vzorky

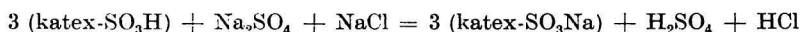
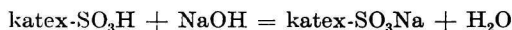
Pred vlastným stanovením je nevyhnutné previesť všetky formy síry na sírany. Spomedzi všetkých metód je v spojení s novým spôsobom stanovenia síry najvýhodnejšia peroxydová metóda. Postupuje sa pri nej tak, že sa asi 2 g priemernej vzorky* analyzovanej soli navážia do 500 ml odmernej banky, rozpustia sa v destilovanej vode, načo sa objem doplní po značku a premieša sa. K 20 ml tohto roztoku sa v 100—150 ml kadičke pridá 3 ml 5 % roztoku NaOH p. a. (reakcia musí byť pozorovateľne alkalická) a 2—3 ml 30 % peroxydu vodíka p. a. Objem sa destilovanou vodou upraví asi na 40 ml, kadička sa prikryje hodinovým sklíčkom a obsah sa zahreje do mierneho varu, ktorý sa udržiava 15 minút. Za túto dobu zoxydujú všetky spomínané zlúčeniny síry na sírany. Po ochladení na obyčajnú teplotu sa objem roztoku doplní destilovanou vodou asi na 50 ml, načo sa vykoná vlastné stanovenie síry. Zvyšok roztoku v odmernej banke sa použije na stanovenie ostatných analytických faktorov.

* Celkový obsah síry v navážovanom množstve má byť 0,5, maximálne 0,8 g.

II. Stanovenie síry ako SO_4^{2-}

1. Katexová metóda

Princíp metódy spočíva v tom, že sa zoxydovaný roztok, ktorý okrem hydroxydu sodného obsahuje predovšetkým síran sodný, prípadne niečo chloridu sodného, preleje cez kolónku s katexom, ktorý bol zriedenou kyselinou soľnou prevedený do H^+ -cyklu. Takto upravený katex kvantitatívne zachytí hydroxyd sodný, kým zo síranu a chloridu sodného sa zachytia iba sodíkové ióny (prípadne aj iné kationy, ak sú prítomné), pričom sa uvoľní ekvivalentné množstvo kyseliny sírovej a kyseliny soľnej, ktoré z kolónky vytečú:



Tabuľka 1

Prehľad výsledkov stanovenia celkovej síry (vyjadrených v g SO_4^{2-}) v siričitanoch, siřnikoch, tiosíranoch a v ich zmesiach

Druh látky	Celková síra ako SO_4^{2-} v g stanovená						
	pomocou katexu		konduktometricky		vážkove		priemer
	g SO_4^{2-}	Δ	g SO_4^{2-}	Δ	g SO_4^{2-}	Δ	g SO_4^{2-}
zmes $\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cl}^-$	0,10098	—0,00029	0,10096	—0,00028	0,10188	+0,00061	0,10127
zmes $\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cl}^-$	0,1537	+0,0017	0,1513	—0,0007	0,1510	—0,0010	0,1520
Na_4SO_4	0,0480	+0,0003	0,0475	—0,0002	0,0478	+0,0001	0,0477
Na_2SO_3	0,0662	+0,0005	0,0653	—0,0004	—	—	0,0657
Na_2S	0,0816	+0,0003	0,0811	—0,0002	—	—	0,0813
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,1950	+0,0005	0,1940	—0,0005	—	—	0,1945

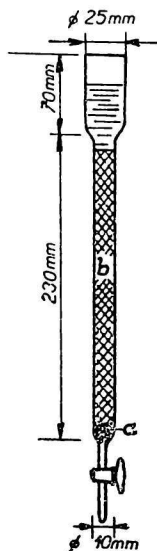
Poznámka: Δ značí rozdiel od aritmetického priemeru jednotlivých stanovení v g SO_4^{2-} .

Po premytí kolónky destilovanou vodou sa vo filtráte najprv stitruje roztokom 0,1 N-NaOH na metyloranž alebo lepšie na dimetylovú žltú, ktorá nie je citlivá voči CO_2 , kyselina sírová a kyselina soľná. Potom po miernom okyslení kyselinou dusičnou alebo sírovou sa stanoví obsah chloridov ľubovoľnou titračnou metódou. Spotreba pri tejto titracii, ktorá udáva priamo množstvo chloridov, odčíta sa od predošlej spotreby, čím sa dostane obsah síranov, resp. celkovej síry.

Po stanovení sa katex regeneruje zriedenou kyselinou soľnou, takže sa môže opäť použiť na ďalšiu analýzu.

a) Úprava katexu — regenerácia

Na stanovenie sa použil silne kyslý katex FN československej výroby (sulfónovaný na fenolovom jadre) o zrnitosti 0,2—0,5 mm. Po obvyklej úprave zriedenou kyselinou soľnou a vodou sa naplnil do kolónky (obr. 1), načo sa regeneroval 100—150 ml 10 % kyseliny soľnej (prietoková rýchlosť asi 10 ml/min.) a premyl destilovanou vodou do neutrálnej reakcie (pozri aj [4]).



Obr. 1. Ionexová kolónka.

a — chumáč sklenej vaty,
b — katex.

b) Vlastné stanovenie

Cez regenerovaný katex sa preleje zoxydovaný roztok skúmanej soli (odsek I) rýchlosťou asi 10 ml za jednu minútu, načo sa premyje 150—200 ml destilovanej vody rýchlosťou 10—20 ml za jednu minútu. Filtrát sa na metyloranž alebo dimetylovú žltú titruje 0,1 N-NaOH (spotreba a). Po skončení titrácie sa roztok mierne okyslí zriedenou kyselinou dusičnou alebo sírovou a titruje sa 0,1 N dusičnanom strieborným na dvojebróman draselný alebo lepšie za použitia potenciometrickej indikácie [3]. Stanovenie sa môže urobiť aj 0,1 N dusičnanom ortuťnatým podľa Votočka (spotreba b).

Výpočet

$$\% S = \frac{(a - b) \cdot 0,0016033 \cdot 25 \cdot 100}{n},$$

kde a = spotreba 0,1 N-NaOH v ml,

b = spotreba 0,1 N-AgNO₃, resp. Hg(NO₂)₂ v ml,

n = návažok analyzovanej soli v g,

0,0016033 = 1/10 miliekvivalentu síry. (Ak chceme výsledok vyjadriť ako SO₄²⁻, namiesto uvedeného čísla násobíme hodnotou 0,0048033.)

Poznámka: Použitý peroxid vodíka a lúh nemajú obsahovať sírany. Presvedčíme sa o tom slepým pokusom, ktorý sa robí ako vlastné stanovenie, avšak namiesto skúmaného roztoku berieme destilovanú vodu. Ak zistíme prítomnosť síranov, resp. i chloridov, treba to pri výpočte brať do úvahy. Slepým pokusom sa súčasne presvedčíme aj o vhodnosti katexu pre tento druh stanovenia. Slepý pokus sa robí asi raz za dva týždne, prípadne pred každým väčším sériovým stanovením.

2. Konduktometrická metóda

Celkovú síru možno stanoviť i konduktometricky, pričom sa postupuje tak, že 20 ml zoxydovanej vzorky (odsek I) sa zriedenou kyselinou soľnou zneutralizuje na pH 6,5—7,0, zriedi sa destilovanou vodou asi na 300 ml a konduktometricky sa titruje 0,1 N chloridom alebo octanom bárnatým.

Uvedený pracovný postup má však tú nevýhodu, že roztok obsahuje pomerne veľa NaCl pochádzajúceho zo zneutralizovaného lúhu, ktorý príliš zvyšuje počiatočnú vodivosť roztoku, takže sa pri titrácii musí voliť nižšia citlivosť prístroja. Tento nedostatok možno odstrániť tým, že sa analyzovaný roztok po oxydácii najprv prefiltruje cez katex ako v predchádzajúcom odseku, načo sa po zneutralizovaní lúhom titruje na konduktometri.

Na rozdiel od predošlej metódy pri konduktometrickom stanovení sa nemusí robiť titrácia chloridov, pretože spotreba chloridu bárnateho priamo udáva obsah síranov. Konduktometrické stanovenie však vyžaduje špeciálne zariadenie a sama titrácia trvá niečo dlhšie než obyčajná titrácia.

Poznámka: 0,1 N-BaCl₂ sa pripraví rozpustením 24,5 g BaCl₂ · 2 H₂O v destilovanej vode a doplní sa na jeden liter. Faktor sa najlepšie zistí vážkove zrážaním H₂SO₄ alebo konduktometricky na čistý K₂SO₄.

1 ml tohto roztoku odpovedá 0,0016033 g S alebo 0,0048033 g SO₄²⁻.

Súhrn

Opisuje sa rýchlometóda na stanovenie celkovej síry v siričitanoch, sírnikoch a tiosíranoch. Princíp metódy spočíva v oxydácii vzorky peroxydom vodíka v alkalickom prostredí a v uvoľnení kyseliny sírovej zo vzniknutých síranov pomocou vymieňačov kationov v H⁺-cykle. Uvoľnená kyselina sírová sa stitruje lúhom. Eventuálne prítomný Cl⁻ sa stitruje dusičnanom strieborným alebo ortuťnatým. Oxydáciou vzniknuté sírany možno titrovať i konduktometricky.

БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ СЕРЫ В СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, В СОЛЯХ СЕРНИСТОЙ И ТИОСЕРНОЙ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ КАТИОНИТОВ И КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЙ ТИТРАЦИИ

ЯН ПОЛЧИН

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

В работе описывается быстрый метод для определения общей серы в сернистых соединениях, в солях сернистой и тиосерной кислот. Принцип метода основан на окислении проб перекисью водорода в щелочной среде и освобождении серной кислоты из полученных солей серной кислоты при помощи вымывников катионов в H⁺-цикле, которая титруется щелочью. В случае присутствия хлора, последний титруется азотно-кислым серебром или азотнокислой окисью ртути. Окислением полученные соли серной кислоты можно титровать также кондуктометрическим способом.

Поступило в редакцию 15. 6. 1956 г.

SCHNELLBESTIMMUNG DES GESAMTSCHWEFELS IN SULFIDEN, SULFITEN UND THIOSULFATEN MITTELS DES KATIONENAUSTAUSCHERS UND DER KONDUKTOMETRISCHEN TITRATION

JÁN POLČIN

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Es wird eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Sulfiden, Sulfiden und Thiosulfaten beschrieben. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Oxydation des Musters durch Wasserstoffsuperoxyd im alkalischen Medium und auf dem

Freimachen der Schwefelsäure aus den entstandenen Sulfaten mittels Ionenaustauschern im H^+ -Zyklus, welche mit Lauge titriert wird. Eventuell vorhandenes Cl^- -ion wird mit Silbernitrat oder Quecksilbernitrat titriert. Die durch Oxydation entstandenen Sulfate können auch konduktometrisch titriert werden.

In die Redaktion eingelangt den 15. 6. 1956

LITERATÚRA

1. Erler K., Z. anal. Chem. 129, 209 (1949); Klement R., Z. anal. Chem. 127, 2 (1944); Orlova L. M., Ž. anal. Chim. 5, 370 (1950); pozri aj *Měníče iontů*, Praha 1954, stat Sýkora V., *Použití měničů iontů v anorganické analytické chemii*, 550 n.; Samuelson O., *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, New York—Stockholm 1953, resp. *Primenenije ionnogo obmena v analitičeskoj chemii*, Moskva 1955. — 2. van Suchtelen, Itano, J. am. chem. Soc. 36, 1793 (1914); pozri aj Böttger W., *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Leipzig 1949, stat Šandera K., *Angewandte Konduktometrie*, 21, 33 n. — 3. Tomíček O., *Potenciometrické titrace*, Praha 1941, 11, 35 n. — 4. Polčín J., *Papír a celulóza* 9, 189 (1956).

Došlo do redakcie 15. 6. 1956