

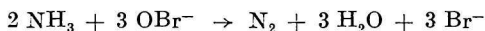
## PLYNOMERNÉ STANOVENIE AMONIAKU V AMÓNNYCH SOLIACH

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Amoniak v amónnych soliach sa najčastejšie stanovuje destilačnou metódou. Tento spôsob je síce dostatočne presný, avšak jednak si vyžaduje zvláštnu aparatúru na destiláciu, jednak doba potrebná na destiláciu predlžuje stanovenie.

Destilačné stanovenie možno veľmi výhodne nahradiť oxydimetrickým stanovením, ktoré spočíva na reakcii medzi amoniakom, resp. amónnymi iónmi a oxydovadlom, najlepšie brómnanom:



Na možnosť použitia tejto reakcie pre analytické účely poukázali E. Rupp a E. Rossler [1], resp. P. Artmann a A. Skrabal [2]. Podmienky stanovenia podrobnejšie preštudovali I. M. Kolthoff a spolupracovníci [3]. Okrem toho modifikovali túto metódu viacerí autori, najmä pre rozbor biologických preparátov.

Číre roztoky amónnych solí možno titrovať vizuálne, pričom sa postupuje tak, že sa k skúmanej vzorke tlmenej na pH 8 pridá známy nadbytok brómnanu, ktorý sa po pridaní jodidu draselného a po okyslení titruje späť tiosíranom sodným.

Pre tmavozafarbené roztoky možno namiesto vizuálnej titrácie použiť potenciometrickú titráciu, resp. titráciu k mŕtvemu bodu (dead stop), pričom sa skúmaný roztok môže titrovať priamo brómnanom [3].

Reakciu medzi amóniovými iónmi a brómnanom možno využiť nielen na titračné stanovenie, ale vzhľadom na uvoľňovaný dusík možno uvažovať množstvo amoniaku aj zo zmeraného objemu elementárneho dusíka, ktorý sa pri reakcii uvoľňuje. Za určitých chemických podmienok je táto plynomerná metóda dostatočne rýchla a presná, pričom ju možno použiť na rozbor všetkých druhov amónnych solí, bez ohľadu na prítomnosť redukujúcich látok, ktoré rušivo pôsobia na titračné stanovenie (napríklad siričitany prítomné vo varných roztokoch používaných v celulózovom priemysle [4]). Ďalšou výhodou plynomernej metódy oproti titračným metódam je aj to, že sa pri nej nepotrebnú roztoky s presne známym titrom a aparatúra je veľmi jednoduchá.

### *Pracovné podmienky*

#### A. Vplyv pH

Oxydácia  $\text{NH}_4^+$  brómnanmi prebieha v alkalickom prostredí, pričom optimum pri titračných stanoveniach sa udáva v rozmedzí pH 8—8,5. Pri plyno-

merných rozboroch treba prihliadať aj na stabilitu chlórnanových, resp. brómnanových roztokov, ktorá je úplne dostatočná nad pH 9. Vzhľadom na urýchlenie rozkladu amoniaku na dusík je výhodné pracovať pri pH 11,5—12,5, čo je prirodzená alkalita reakčnej zmesi tvorenej chlórovým vápnom a bóroxom. Za týchto podmienok prebieha reakcia prakticky okamžite, takže vlastné stanovenie trvá asi 1 minútu.

### B. Vplyv oxydovadla

Ako oxydovadlo sa najlepšie osvedčila suspenzia chlórového vápna o koncentrácii 0,3—0,4 N, ktorá sa tesne pred reakciou zmieša s bromidom draselným, pričom vznikne veľmi reaktívny brómnan [7]. Vzhľadom na stabilitu je výhodnejšie pracovať s touto zmesou než priamo s brómnanom. Možno použiť aj čisté chlórové vápno, pravda, oxydácia prebieha podstatne pomalšie.

### C. Spôsob merania vylúčeného dusíka

Množstvo vylúčeného dusíka možno zistiť jednak zmeraním objemu za izobarických podmienok, jednak zmeraním vzniknutého tlaku. Prvý spôsob sa zdá výhodnejší.

### Experimentálna časť

Na meranie objemu za izobarických podmienok sa skonštruovala jednoduchá aparátúra znázornená na obr. 1, ktorá sa dobre osvedčila. Aparátúra sa skladá z 50 ml Erlenmeyerovej banky s magnetickým miešadielkom, z trojcestného kohúta, z kalibrovanej trubice o obsahu 5—10 ml s delením po 0,1 ml a z vyrovnávacej nádoby. Kuželová banka je upevnená nad magnetickou miešačkou. Za účelom eliminovania vplyvu reakčného tepla a pod. sa odporúča temperovať reakčnú banku na teplotu miestnosti v kryštalizačnej miske položenej priamo na magnetickej miešačke.

### D. Pracovný postup

#### a) Roztoky a chemikálie

1. tetraboritan sodný (bórax)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , čistý;
2. suspenzia chlórového vápna asi 0,35—0,4 N (približná normalita suspenzie sa zistí titrovaním 2 ml suspenzie po zriedení a okyslení kyselinou sírovou 0,1 N jódom na škrob);
3. 15 % roztok chloridu vápenatého p. a.;
4. 15 % roztok bromidu draselného p. a.;
5. destilovaná voda, neobsahujúca  $\text{NH}_4^+$ , nasýtená vzduchom alebo dusíkom (v ďalšom iba destilovaná voda).

#### b) Nádorie a prístroje

1. prístroj znázornený na obr. 1;
2. ortuťový barometer;
3. teplomer 0—50 °C;
4. bežné laboratórne sklo a nádorie.

## c) Úprava vzorky

Prístroj na obr. 1 s 10 ml byretou je schopný zachytiť pri bežnej pracovnej teplote dusík v množstve odpovedajúcom maximálne asi 14 mg  $\text{NH}_3$ . Preto sa odporúča pipetovať na stanovenie toľko látky, aby sa jej obsah  $\text{NH}_3$  pohyboval v hraniciach 2—10 mg, pričom pipetovaný objem vzorky nemá prekročiť 5 ml. Objem reakčnej zmesi sa musí pred vlastným stanovením upraviť tak, aby bola banka naplnená takmer až po hrdlo.

## d) Vlastné stanovenie

Do 50 ml kužeľovej banky sa dajú 2 malé laboratórne lyžičky (asi 1,5—2 g) bórxu, 10 ml 15 % roztoku bromidu draselného, načo sa zapne magnetická miešačka a z odmerného valčeka sa pridá 20 ml suspenzie 0,35—0,40 N chlóróvého vápna. Nechá sa premiešať  $\frac{1}{2}$ —1 minútu, potom sa miešačka zastaví a po upokojení suspenzie sa pomocou pipety opatrne pridá 10 ml 15 % roztoku chloridu vápenatého tak, aby sa nezmiešal s pôvodnou tekutinou v banke, ale zostal na nej prevrstvený. Na roztok chloridu vápenatého sa prevrství asi 5 ml destilovanej vody a po steně sa opatrne pripustí príslušné množstvo skúmaného roztoku, pričom sa má opäť dbať na to, aby nedošlo k zmiešaniam.\* Potom sa banka rýchlo uzavrie gumovou zátkou, v ktorej je nasadený trojcestný kohút. Poloha kohúta musí byť taká, aby boli spojené všetky tri ramená. Po vyrovnaní hladín v kalibrovanej trubici a vo vyrovnávacej fľaši sa kohút otočí tak, aby boli spojené iba banka s kalibrovanou trubicou a odvzdušňovací otvor bol zatvorený. Nato sa zapne magnetická miešačka na vysoké obrátky, pričom sa vrstvy tekutín zmiešajú a dusík sa začne ihneď búrlivo vylučovať. Po jednominútovom miešaní sa odčíta objem vylúčeného dusíka, barometrický tlak a teplota pomocou teplomera priloženého ku kalibrovanej trubici.

*Poznámky:* Presnosť stanovenia závisí predovšetkým od tesnosti aparatury, ktorá sa musí pred prácou preskúšať, ako aj od správneho spôsobu navrstvovania jednotlivých roztokov, najmä roztoku chloridu vápenatého, ktorý vzhľadom na svoju špecifickú váhu má zabrániť tomu, aby sa skúmaná vzorka predčasne nedostala do styku s oxidovadlom. Okrem toho je potrebné dodržať všetky bežné podmienky plynomerných stanovení, najmä konštantnú teplotu počas stanovenia.

*Výpočet*

Nameraný objem dusíka  $V$  sa podľa Boyle—Mariotte—Gay—Lussacovho zákona prepočíta na normálne podmienky ( $V_0$ ):

$$V_0 = V \frac{p}{p_0(1 + 0,00367 \cdot t)},$$

kde  $V$  = zmeraný objem plynu v ml,

$V_0$  = objem plynu za normálnych podmienok,

$t$  = zmeraná teplota plynu v °C,

$p_0$  = 760 mm Hg,

$p$  = zmeraný barometrický tlak, (korekcia zmeraného tlaku na 0 °C nie je v tomto prípade potrebná).

---

\* Vzorky, ktoré obsahujú voľný kyslíčnik siričitý, kyslíčnik uhličitý a pod., treba pipetovať pod hladinu vrchnej vrstvy destilovanej vody, aby sa  $\text{SO}_2$ , resp.  $\text{CO}_2$  nedostali do plynného priestoru nad hladinou reakčnej zmesi. Vzorky, ktoré obsahujú ľahko brómovateľné alebo ľahko oxidovateľné látky (predovšetkým organické, ako sú fenoly, lignín a pod.), treba vopred nabrómovať tekutým brómom [8].

Výpočet  $V_0$  sa zjednoduší použitím plynomerných tabuliek [5, 6], kde sú hodnoty pre danú teplotu a atmosférický tlak vypočítané ako prepočítavací faktor  $f$ :

$$V_0 = V \cdot f$$

Tak isto veľmi výhodne možno hodnoty  $V_0$  vypočítať z pripojeného nomogramu (možnosť odčítania je 0,05 ml, čo je približne presnosť odčítania objemu plynu v plynomernej byrete).

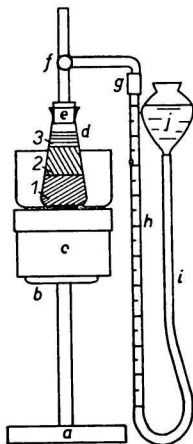
Pre vlastný výpočet  $\text{NH}_4$ , resp.  $\text{NH}_3$  sa použije vzťah

$$\text{g NH}_3/\text{lit.} = \frac{34,064 \cdot V_0}{22,403} \cdot \frac{1000}{m} = \frac{V_0}{m} \cdot 1,5205$$

resp.

$$\text{g NH}_4/\text{lit.} = \frac{V_0}{m} \cdot 1,6105$$

( $m$  = množstvo vzorky pipetovanej na stanovenie.)



Obr. 1. Aparatúra na plynomerné stanovenie amoniaku.

$a$  — stojan;  $b$  — železný kruh;  $c$  — magnetická miešačka;  $d$  — Erlenmeyerova (kuželová) banka: 1. suspenzia chlórového vápna, bórxu a bromidu draselného, 2. vrstva roztoku chloridu vápenatého, 3. vrstva destilovanej vody;  $e$  — gumová zátka;  $f$  — trojcestný kohút;  $g$  — gumičkový spoj;  $h$  — 10 ml byreta;  $i$  — gumová hadička;  $j$  — vyrovnávacía nádobka.

### Zhodnotenie výsledkov

V tab. 1 sa porovnávajú výsledky stanovenia  $\text{NH}_3$  v chloride, sírane, siričitane, dusičnane a fosforečnane amónnom destilačnou a plynomernou metódou. Ako vidieť, rozdiely prakticky neprekračujú hodnotu  $\pm 3\%$ , čo pre prevádzkové rozbery úplne vyhovuje. Tak isto reprodukovateľnosť plynomerného stanovenia je úplne postačujúca, ako to vyplýva z tab. 2. Možno preto plynomernú metódu označiť ako jednoduchú, dostatočne presnú a pritom veľmi rýchlu prevádzkovú metódu na stanovenie  $\text{NH}_4^+$  v rozličných amónnych soliach, napr. v živných roztokoch, hnojivách, v celulózovom priemysle [4, 8] a pod.

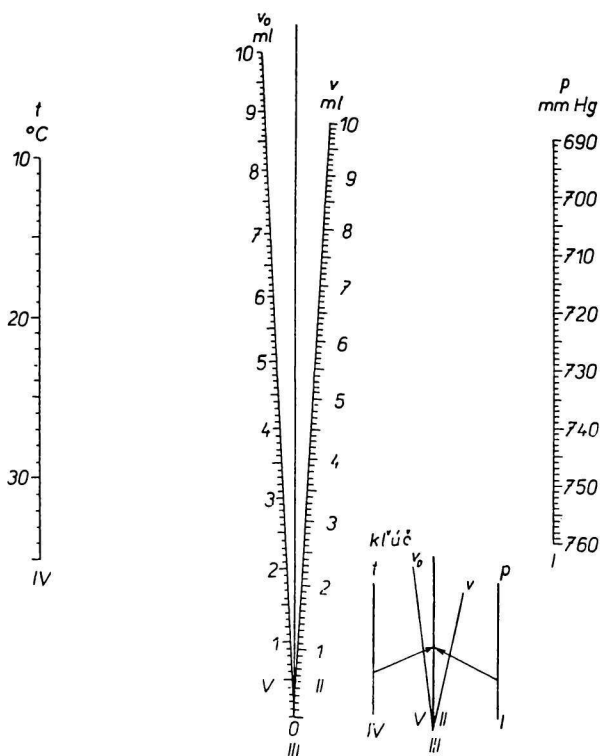
T a b u l k a 1  
Plynomerné stanovenie  $\text{NH}_4^+$

Zlúčenina	mg $\text{NH}_3$ stanovené		$\Delta$ v mg	$\Delta$ v %
	destilačne	plynomerne		
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,742	1,718	-0,024	-1,377
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,742	1,725	-0,017	-0,975
$\text{NH}_4\text{Cl}$	3,408	3,514	+0,106	+3,110
$\text{NH}_4\text{Cl}$	3,408	3,356	-0,052	-1,526
$\text{NH}_4\text{Cl}$	5,226	5,176	-0,050	-0,956
$\text{NH}_4\text{Cl}$	5,226	5,173	-0,053	-1,013
$\text{NH}_4\text{Cl}$	8,519	8,504	-0,015	-0,176
$\text{NH}_4\text{Cl}$	8,519	8,472	-0,047	-0,552
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,420	3,321	-0,099	-2,895
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,420	3,447	+0,027	+0,789
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,130	5,145	+0,015	+0,292
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,130	5,077	-0,053	-1,035
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10,150	10,184	+0,034	+0,334
$\text{NH}_4\text{HSO}_3$	3,180	3,154	-0,026	-0,818
$\text{NH}_4\text{HSO}_3$	3,180	3,160	-0,020	-0,628
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	3,890	3,980	+0,090	+2,313
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	7,782	7,929	-0,147	-1,888
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	7,782	7,835	-0,053	-0,681
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4,093	4,171	+0,078	+1,870
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8,188	8,291	+0,103	+1,258
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8,188	8,343	+0,155	+1,893

T a b u l k a 2

Reprodukovateľnosť plynomerného stanovenia  $\text{NH}_4^+$  v  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Stanovenie (n = 6)	Zistené $\text{NH}_4\text{Cl}$ ako $\text{NH}_3$ v g/l	$\Delta$	$\Delta^2 \cdot 10^4$
1	1,705	-0,027	7,29
2	1,742	+0,010	1,00
3	1,748	+0,016	2,56
4	1,747	+0,015	2,25
5	1,718	-0,014	1,96
6	1,735	+0,005	0,09
Aritmetický priemer $S = 1,732$		$\Sigma \Delta^2 \cdot 10^4 = 15,15$	
Stredná chyba aritmetického priemeru %			
$\Delta S = \pm \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}} = \pm 0,41 \%$			
Maximálny rozdiel = 2,46 %			



Nomogram na prepočítanie objemu plynu na normálne podmienky.

$$V_0 = V \frac{p}{(1 + \alpha t) \cdot 760}$$

$V_0$  = objem plynu za normálnych podmienok;  $V$  = zmeraný objem plynu;  $p$  = zmeraný barometrický tlak;  $t$  = teplota plynu v °C;  $\alpha$  = konštanta.

### Súhrn

Opisujú sa podmienky plynomerného stanovenia  $\text{NH}_4^+$  v amónnych soliach, ktoré dobre nahrádza destilačné a oxydimetrické stanovenie  $\text{NH}_4^+$ . Princíp metódy spočíva v zoxydovaní  $\text{NH}_4^+$  alkalickým brómnanom na elementárny dusík, ktorého objem sa meria v aparátúre, osobitne pre tento účel navrhutej. Plynomernú metódu možno odporúčať pre jednotlivé a sériové stanovenia  $\text{NH}_4^+$  v amónnych soliach, hnojivách, biologických preparátoch, kvasnom priemysle, v celulózovom priemysle a pod. Na rozdiel od oxydimetrického stanovenia prítomnosť redukujúcich látok plynomerné stanovenie neruší, resp. možno tento rušivý vplyv jednoduchým spôsobom eliminovať. Oxydačná tvorba dusíka prebieha veľmi rýchlo, takže celková doba stanovenia trvá iba niekoľko minút.

## ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАКА В АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ

ЯН ПОЛЧИН

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

### Выводы

В работе описываются условия газометрического определения  $\text{NH}_4^+$  в аммониевых солях, которые хорошо награждают дистилляционное и оксидиметрическое определение  $\text{NH}_4^+$ . Принцип метода основан на окислении  $\text{NH}_4^+$  алкалическим гипобромитом на элементарный азот, объем которого измеряется в аппаратуре, специально к тому предложенной. Газометрический метод можно рекомендовать для одиночных и серийных определений  $\text{NH}_4^+$  в аммониевых солях, удобрениях, биологических препаратах, в бродильной промышленности, в целлюлозной промышленности итд. В отличии от оксидиметрического определения, присутствие восстанавливающих веществ газометрическое определение не нарушает, или же это нарушающее влияние можно простым способом элиминировать. Окислительный процесс азота проходит очень быстро, так что общее время определения продолжается всего лишь несколько минут.

Поступило в редакцию 28. 8. 1958 г.

## GASVOLUMETRISCHE BESTIMMUNG VON AMMONIAK IN AMMONSALZEN

JÁN POLČIN

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Bedingungen der gasvolumetrischen Bestimmung von  $\text{NH}_4^+$  beschrieben, u. zw. einer Bestimmungsmethode, durch welche sowohl die Destillationsbestimmung, als auch die oxydimetrische Bestimmung des  $\text{NH}_4^+$  gut ersetzt werden können. Das Prinzip dieser neuen Methode beruht in der Oxydation des  $\text{NH}_4^+$  mittels alkalischen Hypobromit zu elementarem Stickstoff, dessen Volumen in einer zu diesem Zwecke besonders vorgeschlagenen Apparatur gemessen wird. Diese gasvolumetrische Methode kann für Einzel- und auch für Serienbestimmungen von  $\text{NH}_4^+$  empfohlen werden, u. zw. in Ammonsalzen, Düngemitteln, biologischen Präparaten, in der Gärungsindustrie, der Celluloseindustrie u. dgl. Zum Unterschied von der oxydimetrischen Bestimmung wird durch die Anwesenheit reduzierender Stoffe die gasvolumetrische Bestimmung nicht gestört, resp. man vermag einen solchen störenden Einfluss durch ein einfaches Verfahren zu eliminieren. Die oxydative Bildung von Stickstoff verläuft sehr rasch, so dass die Gesamtdauer der Bestimmung nur wenige Minuten beträgt.

In die Redaktion eingelangt den 28. 8. 1958

### LITERATÚRA

1. Rupp E., Rossler E., Arch. Pharm. 245, 104 (1905). — 2. Artmann P., Skrabal A., Z. anal. Chem. 46, 5 (1957). — 3. Kolthoff I. M., Laur A., Z. anal. Chem. 73, 177 (1928); Kolthoff I. M., Stricks W., Morren L., Analyst 78, 405 (1953); Kolthoff I. M., Strenger V. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 79 (1935). — 4. Polčín J.,

Výskumná zpráva VÚPC, Bratislava 1957. — 5. Hanč O., *Chemická laboratorní příručka*, Praha 1951, 166—173. — 6. *Fyzikálně chemické tabulky I*, Praha 1953, 40 n. — 7. Tomíček O., Filipovič P., *Collection 10*, 340 (1938); *Chem. listy 32*, 410 (1938). — 8. Polčín J., *Zellstoff und Papier 8*, 183 (1959).

Došlo do redakcie 28. 8. 1958

*Adresa autora:*

*Inž. Ján Polčín, kandidát chem. vied, Bratislava, Lamačská 5, Výskumný ústav priemyslu celulózy.*