

## STANOVENIE OBJEMU HYDRATOVANÝCH ČASTÍC SUSPENZIÍ MODIFIKOVANOU METÓDOU INDIKÁTORA

RUDOLF KOHN

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Stanovenie objemu hydratovaných častíc koloidných systémov a suspenzií, resp. stanovenie objemu adsorpčne viazanej vody je jednou zo základných úloh koloidno-chemickej analýzy.

Z radu metód vypracovaných na tento účel spomeniem aspoň niektoré: metóda na základe merania dielektrickej konštanty disperzného systému [1—3]; konduktometrická metóda [4—6]; metóda na základe merania tepla zmáčania [7, 8]; viskozimetrické metódy [9—11]; metóda na základe stanovenia špecifických váh jednotlivých zložiek disperzného systému [12—14]; tzv. metóda indikátora (pozri ďalej) a pod. Prehľad metodík pozri napríklad [12, 15].

Jednou zo značne rozšírených metód je tzv. *metóda indikátora*, založená na tom, že orientované dipóly molekúl vody hydrátových obalov častíc strácajú svoju funkciu rozpúšťača. Adsorpčne viazaná voda sa nezúčastní na rozpúšťaní akejkoľvek látky v roztoku. Princíp metódy spočíva v tom, že k známemu objemu disperzného systému pridáme určité množstvo vhodnej látky, tzv. „indikátora“ a stanovíme jej koncentráciu v roztoku. Zo zmeny koncentrácie indikačnej látky v roztoku oproti jej teoretickej koncentrácii možno vypočítať objem hydratovaných častíc a množstvo adsorpčne viazanej vody. Koncentráciu indikačnej látky môžeme stanoviť najrozličnejšími metódami, čo viedlo k mnohým obmenám tohto pracovného spôsobu. Napríklad Gortner a Newton [12] a R. V. Vojcechovskij [16] pridávajú do skúmaného systému určitý návažok sacharózy a jej koncentráciu v disperznom prostredí stanovia kryoskopicky. V prípade, že sa dajú ľahko oddeliť dispergované častice, možno koncentráciu sacharózy v roztoku s veľkou presnosťou stanoviť napríklad refraktometricky alebo polarimetricky [12]. Na podobnom princípe je založené napríklad stanovenie objemu hydrátu repnej drene podľa O. Spenglera a C. Brendela [17]. Ako indikátor použili autori tiosíran. Metódu indikátora možno aplikovať aj v úprave, ktorú opísal S. E. Charin a spolupracovníci [18] alebo V. Vender [19]. V oboch prípadoch ide o sledovanie koncentrácie indikačnej látky v roztoku, a to jednak priamo pri skúmanej suspenzii, jednak po jej zriedení vodou na dvojnásobný objem.

Metóda indikátora je v princípe veľmi jednoduchá, avšak indikačná látka musí mať celý rad požadovaných vlastností, ktoré sú nevyhnutnou podmienkou pre dosiahnutie exaktného výsledku. Predmetom tejto práce je preto vypracovanie vhodnej modifikácie metódy indikátora, pri ktorej by kritériá na voľbu indikačnej látky boli menej prísne a súčasne by sa dosiahli aj presnejšie výsledky analýzy. Budem sa zaoberať iba takými disperznými systémami, pri ktorých možno dispergované častice ľahko oddeliť.

## Teoretická časť

### 1. Požadované vlastnosti indikačnej látky

a) Indikačná látka nesmie chemicky reagovať ani s disperzným prostredím ani s povrchom dispergovaných častíc.

b) Indikačná látka sa nesmie v pozorovateľnej miere adsorbovať na povrchu dispergovaných častíc.

c) Prísada indikačnej látky nesmie vyvolať zmenu hydratácie častíc.

d) Indikačná látka nemá byť zložkou pôvodného disperzného prostredia.

e) Je potrebné, aby koncentrácia indikačnej látky v roztoku sa dala analyticky stanoviť s pomerne veľkou presnosťou, najmä vtedy, ak ide o štúdium hydratácie koagulátov s tzv. kyprou štruktúrou, t. j. o štúdium systémov, kde vlastnej tuhej fáze prislúcha relatívne veľmi malý objem.

f) V prípade, ak na stanovenie koncentrácie indikačnej látky v roztoku použijeme titračnú metódu, treba, aby roztok, ktorým titrujeme, reagoval iba s indikačnou látkou.

Z uvedených požadovaných vlastností indikačnej látky najdôležitejšie sú tie, ktoré sa uvádzajú ad a), b) a c). O ich platnosti sa treba presvedčiť pri každom skúmanom systéme.

Najväčším nedostatkom metódy indikátora je tá okolnosť, že prísada indikačnej látky už sama môže pozmeniť výstavbu hydrátových obalov častíc. V tomto smere je originálnou metódou postup, ktorý použili S. V. Brujevič a E. D. Zajcevová [20] pri stanovení hydratácie častíc usadenín na morskom dne. Ako indikátor použili ión  $\text{Cl}^-$ , nachádzajúci sa priamo v morskej vode, takže pracovali vlastne bez prísady indikátora. V prípade, že sa indikačná látka adsorbuje na časticiach suspenzie, možno podľa O. I. Dmitrenka [21] touto metódou takisto dospieť k správne výsledku. Množstvo adsorbovaného indikátora treba však stanoviť osobitne.

Je teda zrejmé, že pred použitím hociktorej modifikácie metódy indikátora treba sa osobitne presvedčiť, či sú splnené uvedené podmienky. Predovšetkým je potrebné sledovať funkčnú závislosť experimentálne stanoveného objemu hydratovaných častíc od koncentrácie indikačnej látky v roztoku. Ak v určitej oblasti koncentrácií je stanovený objem hydratovaných častíc konštantný, nezávislý od koncentrácie indikačnej látky v suspenzii, je to dostatočné

kritérium pre vhodnosť voľby indikátora. Tým sú splnené podmienky uvedené ad b) a c).

V ďalšom sa budem zapodievať vypracovaním vhodnej modifikácie metódy indikátora s pracovným postupom analogickým metóde A. V. Dumanského [12], ktorá sa často v praxi používa.

## 2. Vypracovanie vhodnej modifikácie metódy indikátora

### 2.1. Pôvodný pracovný postup.

K  $a$  ml skúmanej suspenzie pridáme  $b$  ml indikačného činidla o koncentrácii indikačnej látky  $c_0$ . Po dôkladnom premiešaní a ustálení rovnováhy oddelíme častice tuhej fázy sedimentáciou, filtráciou alebo odstredením a v čirej tekutine stanovíme koncentráciu indikačnej látky, ktorú označíme  $c$ . Pôvodná koncentrácia indikačnej látky  $c_0$  poklesne na hodnotu  $c$  zriedením vodou prítomnou v skúmanej suspenzii.

Pre objem hydratovaných častíc tuhej fázy ( $V$ ) platí:

$$V = a - b \frac{(c_0 - c)}{c} \quad (1)$$

Objem  $V$  môžeme vyjadriť ľubovoľným spôsobom: v ml na susinu vzorky, v objemových percentách pôvodnej nezahustenej suspenzie a pod. Z váhového obsahu tuhej fázy v suspenzii ( $A$ ) a z jej špecifickej váhy v suchom stave ( $s$ ) vypočítame množstvo viazanej vody:

$$V_{\text{viaz.}} = V - \frac{A}{s} \quad (2)$$

Koncentráciu indikačnej látky môžeme stanoviť najrozličnejšími analytickými alebo fyzikálnymi metódami.

### 2.2. Modifikácia pôvodného pracovného postupu.

#### 2.2.1. Indikačná látka nie je prítomná v pôvodnej skúmanej suspenzii.

Pri stanovení koncentrácie indikačnej látky  $c_0$  a  $c$  sa vyžaduje čo najväčšia presnosť analýzy. Je preto účelné, aby obidve analýzy boli vykonané v rovnakom reakčnom prostredí. Táto okolnosť je obzvlášť dôležitá vtedy, ak sa disperzné prostredie značne líši svojím zložením od kvapaliny (destilovanej vody), v ktorej je rozpustená pridávaná indikačná látka. Ako príklad môžeme uviesť stanovenie objemu kalových častíc v predčerenej repnej šťave; číra predčerená šťava obsahuje veľký počet organických látok, ktoré môžu určitým spôsobom nepriaznivo ovplyvniť výsledok stanovenia koncentrácie indikačnej látky ( $c$ ) v porovnaní so stanovením jej koncentrácie ( $c_0$ ) v prostredí destilovanej vody. Pre presné stanovenie objemu hydratovaných častíc tuhej fázy odporúčame preto tento pracovný postup:

Koncentráciu indikačnej látky v disperznom prostredí stanovíme titračnou metódou.

K  $a$  ml suspenzie a zároveň k  $a$  ml čireho disperzného prostredia pridáme paralelne po  $b$  ml indikačného činidla o koncentrácii  $c_0$ . Ďalej postupujeme ako ad 2.1. Pre titračné stanovenie koncentrácie indikačnej látky v disperznom prostredí odmeriame v obidvoch

prípadoch po  $d$  ml skúmaného roztoku. Spotrebu titračného roztoku na stanovenie koncentrácie indikačnej látky v disperznom prostredí kalovej suspenzie označíme  $y_1$  (ml), spotrebu titračného roztoku pre stanovenie koncentrácie indikačnej látky v čírom disperznom prostredí  $y_2$  (ml). Koncentráciu  $c_0$  vyjadríme spotrebou titračného roztoku v ml pri titracii  $d$  ml indikačného činidla. Toto stanovenie, ako vyplýva z nižšie uvedených rovníc, odpadá.

Pre  $y_1$  a  $y_2$  platí:

$$y_1 = c_0 \cdot \frac{b}{a + b - V} \quad (3)$$

$$y_2 = c_0 \frac{b}{a + b}, \quad (4)$$

kde  $V$  je objem hydratovaných častíc tuhej fázy v ml.

Ak zavedieme

$$\frac{y_1}{y_2} = f, \quad (5)$$

dostaneme:

$$f = \frac{a + b}{a + b - V} \quad (6)$$

Z toho:

$$V = (a + b) \left( \frac{f - 1}{f} \right) \quad (7)$$

Objem viazanej vody vypočítame rovnako, ako je uvedené v rovnici (2). Stanovenie koncentrácie indikačnej látky v pôvodnom indikačnom činidle  $c_0$  odpadá. Na význam tejto modifikácie poukážem v experimentálnej časti.

### 2.2.2. Pôvodná suspenzia obsahuje už malé množstvo indikačnej látky.

Ako ukážem ďalej, za určitých okolností môže byť výhodné zvoliť za indikátor takú látku, ktorá je už v pôvodnej suspenzii v menšom množstve prítomná. Pre tento prípad bolo potrebné na stanovenie objemu hydratovaných častíc odvodiť príslušné výpočtové rovnice.

Koncentráciu indikačnej látky v roztoku stanovíme titračne. Spotrebu titračného činidla na stanovenie koncentrácie indikátora prítomného už v pôvodnom čírom disperznom prostredí označíme ako slepý pokus.

Pracovný postup a význam jednotlivých symbolov je rovnaký ako ad 2.2.1. Analýzy treba doplniť o stanovenie slepého pokusu. Spotrebu titračného činidla na  $d$  ml pôvodného číreho disperzného prostredia označíme  $B$ .

Pre  $y_1$  a  $y_2$  platí:

$$y_1 = c_0 \frac{b}{a + b - V} + B \frac{a - V}{a + b - V} \quad (8)$$

$$y_2 = c_0 \frac{b}{a + b} + B \frac{a}{a + b} \quad (9)$$

Z rovnice (8) vypočítame potom objem hydratovaných častíc  $V$ .

Platí:

$$V = a - \frac{b(c_0 - y_1)}{y_1 - B} \quad (10)$$

Veličinu  $c_0$  v rovnici (8) môžeme stanoviť priamo titráciou  $d$  ml indikačného činidla, t. j. titráciou roztoku indikátora v destilovanej vode. Pre väčšiu presnosť analýzy, ako sme už uviedli, je účelné stanoviť  $c_0$  titráciou indikačnej látky priamo v pôvodnom disperznom prostredí. Preto hodnotu  $c_0$  počítame z rovnice (9). Platí:

$$c_0 = \frac{y_2(a+b) - B\alpha}{b} \quad (11)$$

Veličinu  $c_0$  vyjadríme spotrebou titračného roztoku v ml rovnako ako ad 2.2.1.

Na základe uvedeného prepočtu sme ukázali, že je možné zvoliť za indikátor aj takú látku, ktorá je už v menšej miere prítomná v pôvodnom disperznom prostredí. Je samozrejmé, že v tomto prípade treba klásť zvýšené nároky na presnosť analýz.

Pre výpočet objemu adsorpcie viazanej vody je potrebné ešte poznať váhový obsah častíc tuhej fázy v suspenzii a ich špecifickú váhu; postupujeme podľa rovnice (2).

### 3. Význam navrhovanej modifikácie metódy indikátora pre elimináciu nežiadúceho javu adsorpcie indikačnej látky na časticiach tuhej fázy

Prítomnosť indikačnej látky v obmedzenom množstve v pôvodnej suspenzii môže mať určitú prednosť. Podľa pôvodnej metódy je bezpodmienečne potrebné, aby nedochádzalo k adsorpcii indikátora na časticiach tuhej fázy. Pri navrhovanej modifikácii možno však predsa len použiť ako indikátor aj takú látku, ktorá sa adsorbuje na časticiach tuhej fázy. Podmienkou je, aby adsorpcia prebiehala zhruba podľa Freundlichovej adsorpcnej izotermy s koeficientom  $\frac{1}{n}$  blízky m hodnotám 0,2—0,3. Tento koeficient charakterizuje jej zakrivenie. Adsorpcia indikačnej látky pridanej do suspenzie môže byť v tomto prípade podstatne menej výrazná než v prípade, keď indikačná látka v pôvodnej suspenzii vôbec nebola prítomná. Táto okolnosť je zrejماً zo schémy na diagrame 1.

Na diagrame 1 je znázornená Freundlichova adsorpcná izoterma:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^n \quad (12)$$

pre  $\frac{1}{n} = 0,2$ . Ak indikačná látka v pôvodnej suspenzii je v množstve ekvivalentnom úsečke  $a$ , adsorbuje sa pri jej ďalšej prísade  $b$  pomerne malé množstvo indikačnej látky ( $x_1$ ). Ak indikačná látka v pôvodnej suspenzii nebola, dôjde pri celkovej jednorazovej prísade indikačného činidla ( $a + b$ ) k značne väčšej adsorpcii indikačnej látky ( $x_0 + x_1$ ) než v predchádzajúcom prípade. Výsledná koncentrácia indikačnej látky v roztoku je v oboch prípadoch rovnaká. V prvom prípade stanovíme objem hydratovaných častíc v dôsledku

menšej adsorpcie indikačnej látky ( $x_1$ ) oveľa presnejšie než v druhom prípade, kde ide o podstatne väčšiu adsorpciu ( $x_0 + x_1$ ).

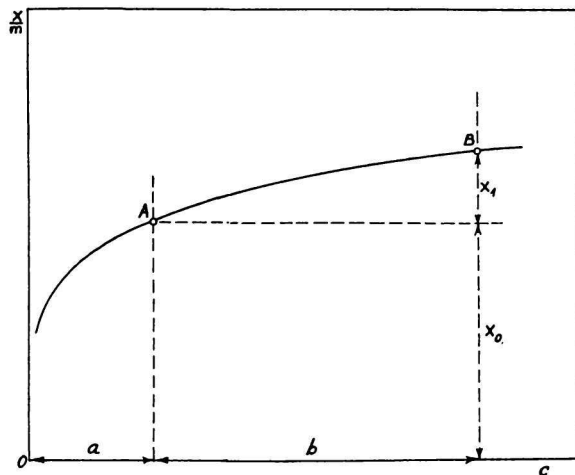


Diagram 1. Adsorpcia indikačnej látky časticami suspenzie. (Freundlichova adsorpčná izoterma pre  $\frac{1}{n} = 0,2$ .)

na osi úsečiek: rovnovážna koncentrácia indikačnej látky v roztoku  $c$   
na osi poradníc: množstvo indikačnej látky adsorbované váhovou jednotkou  
suspenzoidu  $\frac{x}{m}$

- $a$  koncentrácia indikačnej látky v pôvodnej suspenzii  
 $b$  prísada indikačnej látky  
 $x_0$  množstvo adsorbovanej indikačnej látky v pôvodnej suspenzii  
 $x_1$  množstvo adsorbovanej indikačnej látky po jej ďalšej prísade ( $b$ )  
 $x_0 + x_1$  celkové množstvo adsorbovanej indikačnej látky

Rozbor výpočtu objemu hydratovaných častíc suspenzie, stanoveného podľa modifikovanej metódy, ukázal, že nie je nevyhnutné, aby bola splnená podmienka uvedená v prehľade požadovaných vlastností indikátora ad  $d$ ), podľa ktorej pôvodná skúmaná suspenzia nemá obsahovať indikačnú látku. Prítomnosť indikačnej látky v pôvodnej suspenzii v množstve do 30—40 % s ohľadom na konečnú koncentráciu indikátora v roztoku nie je podľa našich skúseností nijako na závalu. Naopak, ako sme úvahou ukázali, môže priaznivo ovplyvniť presnosť výsledku.

Je zrejmé, že výhoda uvedenej modifikácie sa uplatní len vtedy, ak ide o typ adsorpčnej izotermy silne zakrivenej, keď sa už pri nízkej koncentrácii indikátora v roztoku dosiahne takmer adsorpčne nasýtený povrch častíc suspenzie. Táto podmienka je splnená, ak konštanta adsorpčnej izotermy  $\frac{1}{n}$  má pomerne nízku hodnotu, napríklad menšiu než 0,3.

V prípade, že je adsorpčná izoterma značne plochá, charakterizovaná koeficientom  $\frac{1}{n}$ , blízkym hodnotě 0,8, prítomnosť indikátora v pôvodnej suspenzii prakticky nezvyší presnosť opísanej analytickej metódy.

### Experimentálna časť

Na praktických príkladoch ukážem význam navrhovanej modifikácie metódy indikátora.

Skúmaným systémom bol koagulát koloidných látok repnej šťavy, ktoré sa vyzrážali progresívnou prísadou vápenného mlieka do difúznej šťavy pri 80 °C. Koagulát koloidných látok repnej šťavy, predčerovací kal, vykazuje typickú kyprú štruktúru. Pred analýzou bolo preto potrebné zahustiť kal 15—20 násobne odstredovaním. Objem hydratovaných kalových častíc sa stanovil metódou indikátora pri teplote 20 °C.

Zahustený kal, ako aj číra predčerená štava sa pre analýzu odvažovali a ich objem sa vypočítal z návážku a ich špecifickej váhy stanovenej pyknometricky.

Číra predčerená štava predstavuje ca 15 % roztok sacharózy so značnou vápennou alkalitou, ktorý okrem celého radu organických látok obsahuje i pomerne značné množstvo rozličných solí. Predčerená štava je relatívne dobre elektricky vodivá. Možno preto ako indikátor s výhodou použiť katióny, resp. anióny rozličných solí. S ohľadom na zloženie predčerenej šťavy a možnosť presného stanovenia koncentrácie indikačnej látky v roztoku zvolili sme za indikátor anióny  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  a  $J^-$ .

#### 1. Indikátor: anióny $S_2O_3^{2-}$

Koncentráciu tiosíranu v roztoku sme stanovili jodometricky po príslušnej úprave pH roztoku. Pretože číra predčerená štava obsahuje značné množstvo organických látok, bolo potrebné vopred podrobne prešetriť reakciu titračného činidla, t. j. roztoku 0,01 N-J až 0,1 N-J s predčerenou štavou. Jód pozvoľna oxyduje organické látky predčerenej šťavy; pre časovú reakciu nie je možné priamo stanoviť slepý pokus.

Pri stanovení obsahu  $S_2O_3^{2-}$  v roztoku dá sa predpokladať, že jód bude v priebehu titrácie reagovať predovšetkým s iónmi  $S_2O_3^{2-}$  a iba v ďalšom s organickými látkami čírej predčerenej šťavy. Na základe pokusov sa však ukázalo, že jód nielen reaguje s aniónmi  $S_2O_3^{2-}$ , ale súčasne oxyduje, i keď v celkom malej miere, organické látky predčerenej šťavy, pravdepodobne v dôsledku lokálne zvýšenej koncentrácie jódu v miestach dopadu kvapiek. Spotrebu roztoku jódu v závislosti od koncentrácie tiosíranu v roztoku bolo možné na základe experimentálnych údajov opísať nasledujúcou funkčnou závislosťou:

$$y = \alpha + \beta \bar{x} + \gamma x^2, \quad (13)$$

kde  $y$  je spotreba roztoku jódu v ml,  $x$  je skutočná koncentrácia tiosíranu v roztoku, vyjadrená takisto v ml roztoku o rovnakej normalite, ako je roztok jódu;  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  sú konštanty.

Na prvý pohľad sa teda zdá, že z uvedených dôvodov nie je možné použiť roztok tiosíranu ako indikačné činidlo.

Na konkrétnom príklade ukážeme, že to tak skutočne je, ak analýzu urobíme podľa pôvodného postupu analogického metóde A. V. Dumanského. Ak však použijeme navrhovanú modifikáciu tejto metódy, dostaneme správne výsledky, i keď úplne zanedbáme reakciu jódu s organickými látkami a spotrebu jódu považujeme za priamo úmernú koncentrácii tiosíranu v roztoku. Dôkaz urobíme nasledujúcim spôsobom:

1.1. Objem hydratovaných častíc predčerenej šťavy v zahustenom kale stanovíme podľa metódy opísanej v teoretickej časti ad 2.2.1 (pozri ďalej). Pre spotrebu jódu ca

0,01 N-J ( $y$ ) v závislosti od koncentrácie tiosíranu v roztoku, vyjadrenej v ml 0,01 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $x$ ), sme z analytických údajov pomocou metódy najmenších štvorcov vypočítali tento vzťah:

$$y = 0,19 + 1,0107 x + 0,00116 x^2 \quad (14)$$

$\alpha = 0,19$  odpovedá slepému pokusu,  $\beta = 1,0107$  recipročnej hodnote faktora ca 0,01 N-J a  $\gamma = 0,00116$  charakterizuje reakciu jódu s organickými látkami v priebehu titrácie. Keďže  $\alpha$  je veľmi malé v porovnaní s celkovou spotrebou jódu  $y$ , ktorá sa pohybovala okolo 20 ml, môžeme na výpočet objemu hydratovaných kalových častíc použiť vzorec (7). Pri výpočte musíme však za  $f$  správne dosadiť výraz  $f'$ :

$$f' = \frac{y'_1}{y'_2} = \frac{\beta x_1}{\beta x_2} = \frac{x_1}{x_2} \quad (15)$$

Funkčná závislosť  $y = \alpha + \beta x + \gamma x^2$  predstavuje v našom prípade krivku s veľmi malým zakrivením. Možno teda predpokladať, že pre nie príliš od seba odlišné hodnoty  $y_1, y_2$  pri malom  $\alpha$  bude v prvom priblížení platiť:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{\alpha + \beta x_1 + \gamma x_1^2}{\alpha + \beta x_2 + \gamma x_2^2} \approx \frac{x_1}{x_2} \quad (16)$$

Vypočítame preto chybu, akaj sa dopustíme, ak namiesto korigovanej hodnoty  $f'$  dosadíme do rovnice (7) nesprávne výraz  $f = \frac{y_1}{y_2}$ , t. j. ak zanedbáme reakciu jódu s organickými látkami predčerenej šťavy.

Pri výpočte sme vychádzali z týchto údajov: objem skúmanej suspenzie, resp. čirej predčerenej šťavy odmeranej na analýzu:  $a = 90$  ml; prísada indikačného činidla ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ):  $b = 10$  ml. Pre stanovenie koncentrácie tiosíranu sa pri obidvoch titráciách odmeralo  $d = 10$  ml. Teoretická spotreba 0,01 N-J na stanovenie koncentrácie tiosíranu v predčerenej šťave po oddelení kalových častíc:  $x_1 = 22,00$  ml; spotreba toho istého roztoku jódu pri stanovení koncentrácie tiosíranu v samotnej čirej predčerenej šťave:  $x_2 = 20,00$  ml. (Rozdiel medzi  $x_1$  a  $x_2$  sme volili tak, aby odpovedal približne rozdielu veličín  $y_1$  a  $y_2$ , aký sme zisťovali pri rade našich analýz.)

Skutočnú spotrebu ca 0,01 N-J vypočítame podľa rovnice (14). Dostaneme:  $y_1 = 22,98$  ml,  $y_2 = 20,86$  ml. Platí:

$$f = \frac{y_1}{y_2} = \frac{22,98}{20,86} \quad f' = \frac{x_1}{x_2} = \frac{22,00}{20,00}$$

Dosadením týchto hodnôt a výrazu  $(a + b) = 100$  do rovnice (7) vypočítame skutočný objem hydratovaných kalových častíc  $V'$  a objem  $V$  stanovený tak, že sme zanedbali reakciu jódu s organickými látkami predčerenej šťavy. Dostali sme tieto hodnoty:

$$V' = 9,09 \text{ ml}; \quad V = 9,22 \text{ ml}$$

Rozdiel obidvoch veličín je zhruba 1,5 %; leží už v medziach ostatných pozorovacích chýb.

Z výpočtu je zrejmé, že roztok tiosíranu vyhovuje ako indikačné činidlo, ak postupujeme podľa navrhovanej modifikácie metódy indikátora, opísanej ad 2.2.1. Reakciu jódu s organickými látkami predčerenej šťavy netreba v tomto prípade vôbec brať do úvahy.

1.2. Pre posúdenie významu modifikácie metódy indikátora vypočítame objem hydratovaných častíc, stanovený podľa pôvodného pracovného postupu, analogického s metódou A. V. Dumanského. Pre objem  $V$  platí:

$$V = a - b \frac{(c_0 - c)}{c} \quad (1)$$



Pri výpočte sme vychádzali z týchto údajov:  $a = 90$  ml,  $b = 10$  ml; hodnoty  $c$  a  $c_0$  vyjadríme obdobne ako v predchádzajúcom prípade. Koncentrácií  $c$  odpovedá spotreba roztoku ca 0,01 N-J pri titrácii 10 ml čirej predčerenej šťavy s tiosíranom po oddelení kalových častíc ( $c = y_1 = 22,98$  ml); hodnote  $c_0$  odpovedá spotreba toho istého roztoku jódu na titráciu 10 ml pôvodného indikačného činidla, t. j. roztoku tiosíranu v destilovanej vode.  $c_0$  vypočítame z hodnoty  $\beta x_2$ .

$$c_0 = \beta x_2 \left( \frac{a + b}{b} \right) \quad (17)$$

$$c_0 = 1,0107 \cdot 20,00 \frac{(90 + 10)}{10} = 202,14$$

Z hodnôt  $a = 90$  ml,  $b = 10$  ml,  $c = 22,98$  ml a  $c_0 = 202,14$  ml vypočítame objem hydratovaných kalových častíc  $V$ . Dostaneme  $V = 12,04$ , zatiaľ čo správna hodnota  $V'$ , ako sme vyššie ukázali, je len  $V' = 9,09$  ml. Pri pôvodnej metóde nie je teda možné zanedbať reakciu jódu s organickými látkami predčerenej šťavy, pretože by sme sa dopustili značnej chyby. Z tohto dôvodu pre uvedenú metódu anióny  $S_2O_3^{2-}$  ako indikačná látka nevyhovujú.

Výsledky počtu objemu hydratovaných kalových častíc, stanoveného pôvodnou metódou a modifikovanou metódou, zhrnuté do tab. 1, úplne osvetľujú význam navrhovanej modifikácie metódy indikátora.

Tabuľka 1

Objem hydratovaných častíc v zahustenom predčerovacom kale	$V$ ml	Chyba %	Poznámka
Teoretický objem	9,09	—	Reakcia jódu s organickými látkami sa brala do úvahy
Objem stanovený podľa pôvodnej metódy indikátora	12,04	+32,5	Reakcia jódu s organickými látkami predčerenej šťavy sa zanedbala
Objem stanovený podľa navrhovanej modifikácie metódy indikátora	9,22	+1,5	

## 2. Indikátor: anióny $Cl^-$

Do kalovej suspenzie sme ako indikačné činidlo pridávali roztok KCl. Koncentráciu iónov  $Cl^-$  sme stanovili potenciometricky titráciou 0,01 N- $AgNO_3$ , resp. 0,1 N- $AgNO_3$ . Pred titráciou sme pH čirej predčerenej šťavy upravili prísadou silne zriedenej  $HNO_3$  na hodnotu  $pH 6,0 \pm 0,2$ .

Predčerená šťava sama obsahuje ióny  $Cl^-$ , resp. iné anióny, ktoré s roztokom  $AgNO_3$  tvoria ťažko rozpustnú sriebornú soľ so súčinnom rozpustnosti blízky súčinu rozpustnosti  $AgCl$ . Tieto anióny titrujeme spolu s iónmi  $Cl^-$ . Potenciometrická titračná krivka má iba jediný inflexný bod. Spotreba na slepý pokus  $B$  bola 20—40 % celkovej spotreby ca 20 ml roztoku 0,01 N- $AgNO_3$  pri vlastnej analýze.

Objem hydratovaných kalových častíc predčerenej šťavy bolo treba stanoviť podľa postupu uvedeného ad 2.2.2 a použiť výpočtové rovnice (10) a (11). Meralo sa pri tej istej vzorke súčasne za použitia aniónov  $S_2O_3^{2-}$  ako indikátora podľa postupu ad 2.2.1. V oboch prípadoch sa sledovala funkčná závislosť stanoveného objemu  $V$  od koncentrácie indikátora, a to pre dve koncentrácie indikačnej látky v roztoku, vzájomne sa od seba líšiace desaťnásobne. Výsledky merania sú v tab. 2. Jednotlivé údaje sú priemerami troch analýz.

Tabuľka 2

Indikačná látka	Koncentrácia indikačnej látky ekviv./1000 ml	Objem hydratovaných častíc predčerovacieho kalu $V$	
		zahusteného % obj.	pôvodného % obj.
$S_2O_3^{2-}$ ( $Na_2S_2O_3$ )	0,1600 N	$7,90 \pm 0,26$	$0,315 \pm 0,010$
	0,0159 N	$7,90 \pm 0,05$	$0,315 \pm 0,002$
$Cl^-$ (KCl)	0,1585 N	$8,23 \pm 0,01$	$0,328 \pm 0,000_8$
	0,0160 N	$8,39 \pm 0,00$	$0,335 \pm 0,000$

Z výsledkov uvedených v tab. 2 je zrejmé, že prísada elektrolytu v uvedených medziach koncentrácie prakticky neovplyvňuje stanovenie objemu hydratovaných kalových častíc predčerenej šťavy. Ióny  $S_2O_3^{2-}$  a  $Cl^-$  sú teda vhodné ako indikačná látka. Dobrá zhoda výsledkov dosiahnutých obodvoma pracovnými postupmi potvrdzuje platnosť výpočtových rovníc (10) a (11) pre prácu s indikačnou látkou, ktorá je prítomná už v pôvodnom systéme.

### 3. Indikátor: anióny $J^-$

Ak sa ako indikátor použije ión  $J^-$  (KJ), analýza sa urobí podľa postupu ad 2.2.1. Ióny  $J^-$  sa podobne ako ióny  $Cl^-$  stanovia argentometricky. Potenciometrické titračné

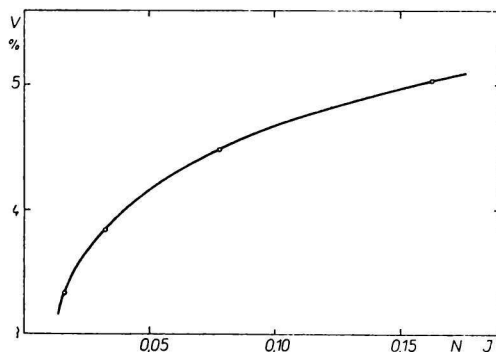


Diagram 2. Závislosť experimentálne stanoveného objemu častíc zahusteného predčerovacieho kalu od koncentrácie iónov  $J^-$  ako indikačnej látky v roztoku. (Adsorpcia iónov  $J^-$  na kalových časticiach.)

na osi úsečiek: koncentrácia  $J^-$  v čirej predčerenej šťave v ekvivalentoch/1000 ml

na osi poradnic: objem hydratovaných kalových častíc  $V$  v % obj.

krivky majú výrazne dva inflexné body. Anióny pôvodnej predčerenej šťavy, ktoré s dusičnanom strieborným dávajú ťažko rozpustnú striebornú soľ (druhý inflexný bod), stanovenie koncentrácie  $J^-$  nerušia. Napriek tejto výhode oproti aniónom  $Cl^-$  nebolo možné použiť ióny  $J^-$  ako indikátor, pretože sa silne adsorbovali na kalových časticiach. Dokladom toho sú výsledky merania opísané na diagrame 2. Ak však použijeme ako indikátor ióny  $Cl^-$ , ich menší obsah v pôvodnej čírej predčerenej šťave môže priaznivo ovplyvniť výsledok stanovenia tým, že pri ďalšej prísade iónov  $Cl^-$  ako indikátora už nedochádza vo väčšej miere k ich adsorpcii.

\*

Z aniónov  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  a  $J^-$  ako indikačných látok ani jeden nevyhovuje pre pôvodný pracovný postup analogický s metódou A. V. Dumanského. Pre navrhovanú modifikáciu metódy indikátora možno však oprávnenne ako indikačnú látku použiť anióny  $S_2O_3^{2-}$  a  $Cl^-$ , zatiaľ čo anióny  $J^-$  takisto nevyhovujú pre značnú adsorpciu na kalových časticiach. Najviac sa ako indikátor osvedčili anióny  $Cl^-$  pre najlepšiu reprodukovateľnosť výsledkov. Túto modifikáciu indikátorovej metódy za použitia iónov  $Cl^-$  ako indikátora sme s úspechom využili pri riešení otázok štruktúry koagulátu koloidných látok repnej šťavy, vyvráňaných účinkom vápenného mlieka. Pri štúdiu hydratácie kalových častíc prvej saturovanej šťavy, resp. častíc  $CaCO_3$  nebolo možné ako indikátor použiť ani ióny  $Cl^-$ , keďže tu dochádzalo k ich značnej adsorpcii na častice tuhej fázy podľa adsorpčnej izotermy s malým zakrivením.

Na týchto príkladoch sme poukázali na prednosti navrhovanej modifikácie metódy indikátora v porovnaní s pôvodnou metódou a experimentálne sme overili platnosť výpočtových rovníc. Pripomíname, že metódu indikátora možno vo všeobecnosti použiť len vtedy, ak prísadou indikátora sa podstatne nemení výstavba hydrátového obalu častíc.

### Súhrn

Navrhuje sa nová modifikácia metódy indikátora na stanovenie objemu hydratovaných častíc suspenzií, resp. adsorpčne viazanej vody. Podstata modifikácie spočíva v tom, že koncentrácia tzv. indikátora v indikačnom činidle sa stanoví nepriamo, v tom istom reakčnom prostredí, v akom prebieha stanovenie koncentrácie indikátora v suspenzii. Odvodili sa výpočtové rovnice pre prípad, že indikačná látka je už v malom množstve prítomná v pôvodnej suspenzii.

V teoretickej časti sa rozoberajú požiadavky, ktoré sa kladú na vlastnosti indikačnej látky. Opisuje sa pôvodný pracovný postup, analogický metóde A. V. Dumanského, a zdôvodňuje sa navrhovaná modifikácia metódy indikátora.

Experimentálna časť sa zapodieva stanovením objemu hydratovaných častíc koagulátu koloidných látok repnej šťavy vyvráňaných účinkom vápna. S ohľadom na zloženie a vlastnosti difúznej šťavy sa za indikátor zvolili anióny  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  a  $J^-$ . Prepočtom výsledkov jednotlivých meraní sa ukázalo na prednosti navrhovanej modifikácie metódy v porovnaní s pôvodnou metódou.

Pre pôvodnú metódu nevyhovuje ako indikátor ani jeden z uvedených aniónov; pre modifikovanú metódu úplne vyhovujú anióny  $S_2O_3^{2-}$  a  $Cl^-$ ; anión  $J^-$  nevyhovuje pre značnú adsorpciu na kalových časticiach.

Pri novej modifikácii metódy indikátora sú kritériá na vlastnosti indikačnej látky menej prísne, čo uľahčuje jej voľbu. Za indikátor možno zvoliť i takú látku, ktorá je v obmedzenom množstve už v pôvodnej skúmanej suspenzii prítomná. Táto okolnosť sa môže priaznivo uplatniť pre elimináciu nežiadúceho javu adsorpcie indikátora na časticiach tuhej fázy, ak adsorpcia prebieha podľa Freundlichovej adsorpčnej izotermy s koeficientom  $\frac{1}{n}$  blízkym alebo menším než 0,3.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ГИДРАТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ИНДИКАТОРА

РУДОЛЬФ КОН

Отдел глицидов и биохимии Химического института Словацкой академии наук в Братиславе

### Выводы

В предлагаемой работе было подано предложение нового модифицированного метода индикатора к определению объема гидратизированных частиц суспензии или адсорбционно связанной воды. Принцип модификации основан на том, что концентрация т. з. индикатора в индикаторном реагенте определяется непрямо в той же среде реакции, в которой проходит определение концентрации индикатора в суспензии. Были выведены расчетные уравнения для случая, если индикаторное вещество уже присутствует в малом количестве в первоначальной суспензии.

В теоретической части разбирался вопрос о требованиях, которые предъявляются к индикаторному веществу. Был описан первоначальный способ работы, аналогический методу Думанского, описана и обоснована вновь предложенная модификация метода индикатора.

В экспериментальной части был обсужден вопрос об определении объема гидратизированных частиц коагулята коллоидных веществ свекловичного сока, осаждаемых действием извести. Принимая во внимание сложение и свойства диффузионного сока, как индикаторы были выбраны:  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  а  $J^-$ . Пересчетом результатов отдельных измерений было указано на преимущество предлагаемой модификации метода в сравнении с первоначальным.

Для исходного метода не удовлетворяет ни один из индикаторов выше указанных анионов; для модифицированного метода являются вполне пригодными анионы  $S_2O_3^{2-}$  и  $Cl^-$  анион  $J^-$  не удовлетворяет вследствие значительной адсорбции на частицах осадка.

При новом модифицированном методе индикатора критерии, предъявляемые к свойствам индикаторного вещества, не являются такими строгими, что облегчает его выбор. Как индикатор можно выбрать и такое вещество, которое присутствует в ограниченном количестве уже в первоначально исследуемой суспензии. Это обстоятельство может благоприятно влиять на устранение нежелательного явления адсорбции индикатора на частицах твердой фазы, если адсорбция проходит на основании фреундlichовой адсорбционной изотермы с коэффициентом — близким или же меньшим чем 0,3.

Поступило в редакцию 10. 4. 1960 г.

VOLUME DETERMINATION OF HYDRATED PARTICLES OF  
SUSPENSIONS BY THE MODIFIED INDICATOR METHOD

RUDOLF KOHN

Chemical Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava

## Summary

In the following paper a new modification of indicator-method was proposed to determine the volume of hydrated particles of suspensions, respectively of adsorption bound water. The nature of the modification lies in the fact that the concentration of the so-called indicator in the indicator-agent is determined indirectly in the same reaction milieu in which the determination of the indicator concentration in suspension takes place. Calculation equations were deduced for the case where the indicator substance is present in a small quantum in the original suspension.

In the theoretical part the requirements which bear on the properties of the indicator substance were dealt with. The original work-process was described, analogous with the method of Dumanskij as well as the demonstrated newly proposed modification of the indicator method.

In the experimental part the volume determination of hydrated particles of the coagulate of colloid substances of sugar beet juice precipitated with lime was dealt with. Due to the properties of diffusion juice anions were chosen as indicators:  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  and  $I^-$ . By recalculating the results of the respective measurements the advantages of the proposed modification of the method in contrast with the original method were put forward. Not one of the above mentioned anions is suitable as indicator for the original method; anions  $S_2O_3^{2-}$  and  $Cl^-$  are fully suitable for the modified method; anion  $I^-$  is not suitable due to its considerable adsorption on mud particles.

The criteria concerning the properties of the indicator substance are less rigorous in the case of the new modification of the indicator method, what facilitates its choice. Even such a substance may be chosen as an indicator which is already present in limited quantities in the original suspension under observation. This circumstance may favourably affect the elimination of the undesirable phenomenon of indicator adsorption on the particles of the solid phase, if the adsorption takes place according to Freundlich's adsorption isotherm with coefficient  $\frac{1}{n}$  near to or less than 0,3.

Received 10. April 1960

## LITERATÚRA

1. Dumanskij A. V., Kurilenko O. D., Kolloid. ž. 11, 67 (1949); *Doklady 6 konfer. po vysokomol. sojedin.* Akad. nauk SSSR, Moskva 1949, 207. — 2. Altshuller A. P., J. Phys. Chem. 58, 544 (1954); C. A. 48, 11859i (1954). — 3. El-Sabeh S. H. M., Hasted J. B., Proc. Phys. Soc. (London) 66 B, 611 (1953); C. A. 47, 10297i (1953). — 4. Fricke H., Phys. Rev. 24; sec. ser., 575 (1924). — 5. Fricke H., Morse S., Phys. Rev. 25; sec. ser., 361 (1925). — 6. Fricke H., J. Phys. Chem. 59, 168 (1955). — 7. Dumanskij A. V., Nekrjač E. F., Kolloid. 17, 168 (1955). — 8. Dumanskij A. V., Nekrjač E. F., Kolloid. ž. 17, 171 (1955). — 9. Kuhn A., *Kolloidchemisches Taschenbuch*, Leipzig 1953. — 10. Lipatov S. M., *Fiziko-chimija kolloidov*, Moskva 1948; *Fyzikálna chémia koloidov*, Bratislava 1954.

11. Kuhn W., Kuhn H., *Helv. Chim. Acta* 28, 97 (1945). — 12. Dumanskij A. V., *Kolloidy v piščevoj promyšlennosti*, Moskva 1949, 8. — 13. Dumanskij A. V., Vojcechovskij R. V., *Kolloid. ž.* 10, 413 (1948). — 14. Vojcechovskij R. V., *Ukrajn. chim. ž.* 17, v. 6, 856 (1951). — 15. Charin S. E., *Technologičeskije processy i kontrol piščevoj industrii v svete učenija o kolloidach*, Voronež 1938/420, 29, Gos. n. i. inst. kolloidnoj chimii. — 16. Vojcechovskij R. V., *Ukrajn. chim. ž.* 16, v. I, 99 (1950). — 17. Spengler O., Brendel C., *Z. Ver. D. Zuckerind.* 76, 880 (1926) — 18. Charin S. E., Ažorskaja M. V., Fedorova E. S., Želtuchina E. I., *Kolloid. ž.* 5, 29 (1939). — 19. Vender V., *Listy cukrovar.* 72, 103 (1956). — 20. Brujevič S. V., Zajceva E. D.: *Trudy In-ta okeanologii Akad. nauk SSSR* 26, 8 (1958); ref. ad [21]. — 21. Dmitrenko O. I., *Kolloid. ž.* 20, 163 (1958).

Do redakcie došlo 10. 4. 1960

*Adresa autora:*

*Dr. inž. Rudolf Kohn, kandidát chemických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*