

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

KOLORIMETRICKÉ STANOVENIE 1-CHLÓR-2-PROPANOLU
DUSIČNANOM CERIČITO-AMÓNNYM

VERONIKA KAPIŠINSKÁ

Výskumný ústav pre petrochémiu, v Novákoch

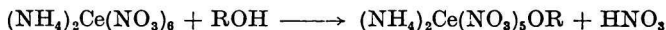
Úvod

Podľa navrhutej technológie má sa 1-chlór-2-propanol vyrábať chlórhydri-
náciou zriedeného propylénu, prípadne propylén—butylén—propán—butánovej
zmesi (stabilizačný plyn s obsahom olefínov) upraveným roztokom kyseliny
chlórnej, ktorá sa získa sýtením vody chlórom za prítomnosti vápenca. Po
chlórhydriácii propylénu obsahuje roztok okrem chlórpropanolu dichlórpro-
pán, CaCl_2 , HOCl (nezreagovaný), resp. stopy HCl a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Pre vyhodno-
tenie výsledkov je potrebné určiť obsah chlórpropanolu v rozsahu 1—7 %.

V dostupnej literatúre nie je opísaná metóda na stanovenie chlórpropanolu.

Preskúšali sme metódu zmydelňovania chlórpropanolu na propylénglykol,
ktorý sme potom stanovovali bežne používanou metódou pre glykoly, založe-
nou na tvorbe nerozpustného komplexu glykolu s dvojmocnou meďou. Toto
stanovenie je pomerne zdĺhavé a trvá asi 2 hodiny, pričom získané výsledky
sú menej presné. Na rýchle stanovenie chlórpropanolu modifikovali sme
kolorimetrickú metódu s dusičnanom ceričito-amónnym, o ktorej sa zmieňujú
V. W. Reid a R. K. Truclove [1].

Chlórpropanol obdobne ako iné jednoduché alkoholy dáva s roztokom
dusičnanu ceričito-amónneho oranžové zafarbenie, ktorého extinkcia je priamo
úmerná koncentrácii prítomného chlórpropanolu:



Experimentálna časť

Prístroj

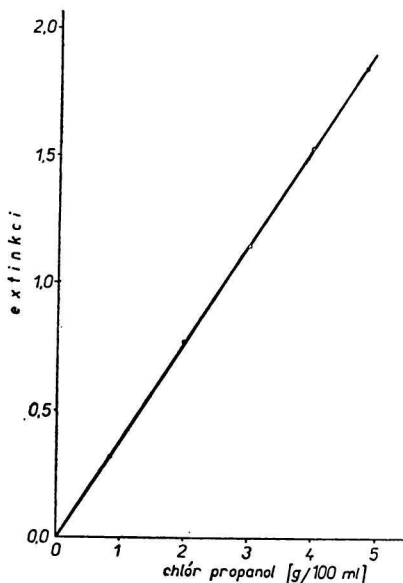
Pulfrichov kolorimeter. Kyveta o hrúbke 2 cm. Filter S 50 — jasnomodrý č. 4.

Roztoky

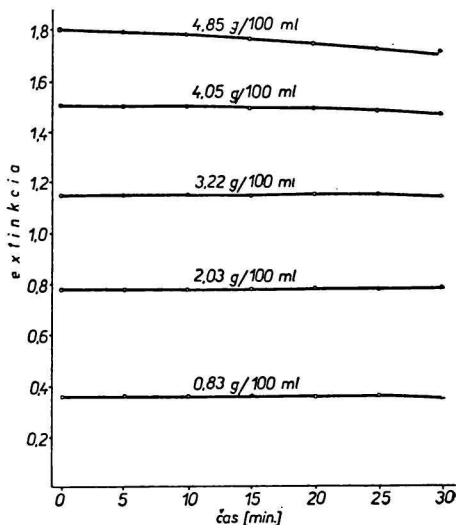
0,36 N roztok dusičnanu ceričito-amónneho v 4 N- HNO_3 sa pripravil odvážením 20 g
dusičnanu ceričito-amónneho p. a., ktorý sa rozpustil v 100 ml 4 N- HNO_3 . Po niekoľkých
dňoch státia sa roztok prefiltraval cez sklený filtračný kelímok o hustote G 3. Vo filtráte
sa obsah dusičnanu ceričito-amónneho určil ferometricky alebo odmerným roztokom
hydrochinónu podľa V. Simona a J. Zýku [2]. Zriedením 4 N- HNO_3 alebo pridaním
vypočítaného množstva tuhého dusičnanu ceričito-amónneho sa koncentrácia činidla
upravila na 0,36 N.

Pracovný postup

Zo skúmaného roztoku napipetujeme do kadičky 10 ml, pridáme 4 ml dusičnanu ceričito-amónneho a zamiešame. Súčasne si do druhej kadičky pripravíme ako porovnávací roztok 10 ml destilovanej vody so 4 ml roztoku dusičnanu ceričito-amónneho. Roztoky nalejeme do kyviet o svetelnosti 2 cm a kolorimetrujeme pri vlnovej dĺžke 500 m μ jasným filtrom č. 4. Z nameranej extinkcie odčítame podľa ciachovacej krivky koncentráciu chlórpropanolu.



Obr. 1. Ciachovacia krivka chlórpropanolu.



Obr. 2. Nameraná extinkcia v závislosti od času, ktorý uplynul po pridaní činidla.

Ciachovaciu krivku (obr. 1) urobíme pomocou čistého chlórpropanolu spôsobom uvedeným vyššie.

Pri stanovení je vhodné držať sa v rozmedzí koncentrácií chlórpropanolu 2—4 %, kde extinkcia je najvýraznejšia. Množstvo použitej vzorky sa riadi podľa predpokladanej koncentrácie chlórpropanolu.

Výsledky

Najprv sa premerala stálosť sfarbenia komplexu chlórpropanolu s dusičnanom ceričito-amónnym. Výsledky sú na obr. 2.

Ako je zrejmé, intenzita sfarbenia roztoku sa veľmi málo znižuje s časom. Jednako (najmä pri zriedených roztokoch) nemožno pri práci túto závislosť úplne zanedbať. Stálosť vytvoreného komplexu je ovplyvňovaná až pri pH 6—7.

Stabilita komplexu v rozmedzí 15—55 °C ostáva prakticky neporušená. Pri teplotách vyšších než 55 °C sme pozorovali čiastočný rozklad vzniknutého komplexu; nad 60 °C bol rozklad úplný.

Pri skúšaní vplyvov látok prítomných v reakčnej zmesi sme zistili, že stálosť extinkcie je porušená účinkom propylénoxydu už pri koncentrácii 3 % a vplyvom alkality (nad pH 7).

Ak máme stanoviť obsah chlórpropanolu za prítomnosti hydroxydu vápenatého, treba alkalitu otupiť kyselinou dusičnou na pH 2—4. V prípade, že vzorka obsahuje vo vode nerozpustné podiely, ako rozpúšťadlo používame dioxán.

Podľa F. Dukea a G. F. Smitha [4] možno podľa intenzity sfarbenia určiť aj počet uhlíkov.

Presnosť metódy

Na posúdenie presnosti navrhovaného postupu sme pripravili sériu vzoriek chlórpropanolu od 0,5 g/100 ml do 5 g/100 ml. Výsledky sú uvedené v tab. 1. Relatívna chyba stanovenia je ± 1 %.

Tabuľka 1

Stanovené			
Navážené množstvo chlórpropanolu g/100 ml	Metóda zmydelňovania g/100 ml [3]	Kolorimetrická metóda g/100 ml	Chyba kolorimetrickej metódy %
0,5	0,48	0,50	0
1,0	0,96	1,01	+1
1,5	1,40	1,50	0
2,0	1,88	2,02	+1
2,5	2,40	2,50	0
3,0	2,90	3,01	+0,3
4,0	3,80	4,01	+0,2
5,0	4,81	5,03	+0,6

Súhrn

Modifikácia kolorimetrického stanovenia chlórpropanolu s dusičnanom ceričito-amónnym umožňuje rýchle stanovenie chlórpropanolu v zriedených vodných roztokoch s relatívnou chybou ± 1 %.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1-ХЛОР-2-ПРОПАНОЛА АЗОТНОКИСЛЫМ ЦЕРНЫМ АММОНИЕМ

ВЕРОНИКА КАПИШИНСКА

Исследовательский институт петрохимии в Новых

Выводы

Модификация колориметрического определения хлорпропанола с азотнокислым черным аммонием позволяет быстро определить хлорпропанол в разбавленных водных растворах с относительной ошибкой ± 1 %. Этот метод дает надежные результаты из-за своей простоты и хорошей воспроизводимости.

Если надо определить содержание хлорпропанола при присутствии гидроокиси кальция надо понизить щелочность подкислением азотной кислотой до pH 2—4.

В случае, если проба содержит в воде нерастворимые части, применяем как растворитель диоксан.

По Ф. Дукэ и Г. Ф. Шмита [4] можно по интенсивности окраски определить и число углеродов.

Поступило в редакцию 13. 1. 1960 г.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON 1-CHLOR-2-PROPANOL MITTELS AMMONIUM-CER(III)-NITRAT

VERONIKA KAPIŠINSKÁ

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Zusammenfassung

Die vorliegende Modifikation der kolorimetrischen Bestimmung von Chlorpropanol mittels Ammonium-Cer(III)-nitrat ermöglicht eine rasche Bestimmung des Chlorpropans in verdünnten wässrigen Lösungen mit einem relativen Fehler von $\pm 1\%$. Durch ihre Einfachheit und gute Reproduzierbarkeit hat sich diese Methode bewährt.

Falls der Gehalt an Chlorpropanol in Gegenwart von Calciumhydroxyd bestimmt werden soll, muss die Alkalität durch Salpetersäure auf einen pH 2—4 abgestumpft werden.

In jenem Falle, dass die Probe in Wasser unlösliche Anteile enthält, wird als Lösungsmittel Dioxan angewendet.

Nach F. Duke und G. F. Smith [4] ist es möglich, je nach der Intensität der Färbung auch die Kohlenstoffanzahl bestimmen zu können.

In die Redaktion eingelangt den 13. 1. 1960

LITERATÚRA

1. Reid V. W., Truelove R. K., *Analyst* 77, 325 (1952). — 2. Simon V., Zýka J., *Chem. listy* 49, 1646 (1955). — 3. Obertík J., Stanovenie chlórpropanolu zmydelňováním (nepublikované). — 4. Duke F., Smith G. F., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 12201 (1940).

Do redakcie došlo 13. 1. 1960

Adresa autora:

Inž. Veronika Kapišinská, Bratislava, Chemické závody J. Dimitrova, závodný výskum.