

1. Nymann P., Reimers F., Dansk. Tids. Farm. 15, 292 (1941). 2. Šantavý F., Čas. čs. Lékár. 57, 109 (1944). 3. Šantavý F., Čas. čs. Lékár. 56, 1 (1943). 4. Uffellie O. F., Dissert. Groningen 1945. 5. Uffellie O. F., Pharm. Weekbl. 87, 646 (1952).

Došlo do redakcie 11. V. 1955

NOVÝ SPÔSOB STANOVENIA SÍRNIKA SODNÉHO V SULFÁTOVÝCH VÝLUHOCH

RADISLAV DOMANSKÝ

Oddelenie pre výskum dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Stanovenie sírnika sodného v sulfátových výluhoch je veľmi dôležitou čiastkovou úlohou pri ich celkovej analýze. Dôležitosť tohto stanovenia je podmienená skutočnosťou, že spoľahlivé stanovenie sírnika sodného je nevyhnutné pre určenie aktívnych alkálií, t. j. súčtu alkalického hydroxydu a sírnika vo výluhu.

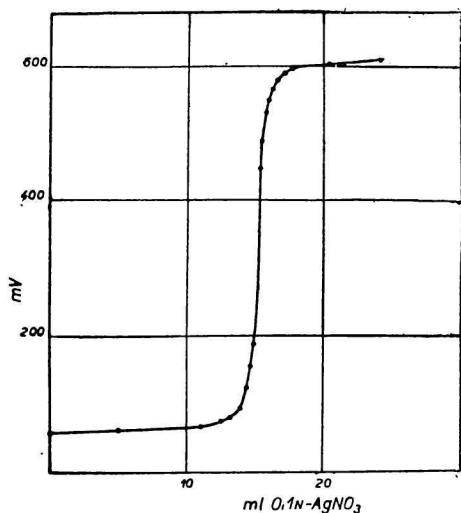
Sulfátové výluhy obsahujú spolu so sírnikom sodným pestrú zmes anorganických i organických látok, ktoré spôsobujú, že bežné metódy stanovenia alkalického sírnika sú nepoužiteľné.

Literatúra dosiaľ uvádza v podstate dva spôsoby stanovenia sírnika sodného v sulfátových výluhoch. Kressov spôsob [1] je založený na titrácii sírnika sodného, prítomného v zriedenej vzorke výluhu, amoniakálnym roztokom hydroxydu zinočnatého. Ekvivalentový bod sa určuje kvapkovým spôsobom za použitia amoniakálneho roztoku síranu nikelnatého-amónneho ako indikátora. Kressova metóda stanovenia sírnika v sulfátovom výluhu je veľmi nepresná, ba možno povedať pochybná, pretože presné zistenie stavu, keď sa prestáva tvoriť čierny zákal sírnika nikelnatého, je v dôsledku tmavého zafarbenia výluhu veľmi obťažné. Druhý používaný spôsob stanovenia sírnika v sulfátových výluhoch vychádza z práce Heathovej [2]. Jeho princíp spočíva v oddestilovaní sírovodíka uvoľneného miernym okyslením, v jeho zachycovaní v roztoku jódu a v titrácii nespotrebovaného jódu 0,1 N roztokom tiosíranu sodného. Modifikovaná metóda Heathova bola navrhnutá Tappi za metódu štandardnú, avšak výsledky nie sú príliš uspokojivé. Príčina spočíva v tom, že okrem sírovodíka sa uvoľňujú aj iné plyny, medzi ktorými sa môže objaviť i kyslíčnik siričitý, ktorý výsledky skresľuje. Okrem toho sírovodík je látka veľmi nestála, ktorá sa niekedy rozkladá skôr, ako došlo k jej odohňaniu a pohlteniu v predlohe s jódovým roztokom.

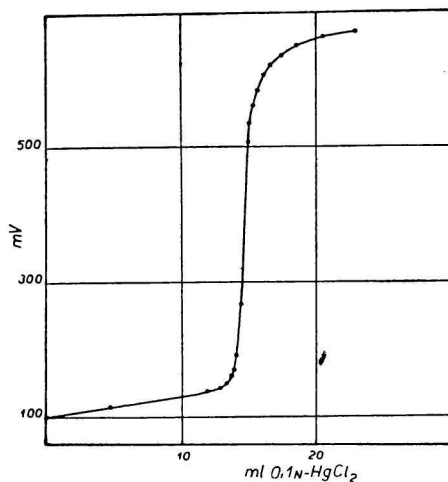
Podarilo sa nám na stanovenie alkalického sírnika v sulfátových výluhoch aplikovať potenciometrickú titráciu sírnika podľa H. H. Willarda a F. Fenwickovej [4]. Pri tomto stanovení titrujeme alkalický sírník amoniakálnym roztokom dusičnanu strieborného za použitia platínovej indikačnej elektródy. Platínová elektróda dáva v ekvivalentovom bode vyšší potenciálový skok než strieborná elektróda normálne používaná

pri zrážacích titráciách strieborným iónom. Podľa E. Müllera [5] vznik a veľkosť potenciálu medzi platinovou elektródou a roztokom sú určené podielom (Ag_2^+) : (Ag^+). Prítomnosť iónov SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a Cl^- nemá dokázateľný vplyv na výsledky (tab. 1). Naproti tomu polysulfidy sa stanovujú spolu so sírnikmi, pretože z nich pri titrácii vzniká zrazenina sírnika strieborného a uvoľňuje sa elementárna sira [4]. Výsledky pokusov uvedené ďalej ukázali, že prítomnosť organických látok vyskytujúcich sa v sulfátových výluchoch nemá rušivý účinok na uvedený spôsob stanovenia alkalického sírnika.

Zistili sme ďalej, že alkalické sírniky možno titrovať roztokom chloridu ortuťnatého za použitia platinovej elektródy, ktorá v tomto prípade funguje ako elektróda ortuťová. Titrácia nie je rušená iónmi SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- (tab. 1) a možno ju vykonať v prostredí sulfátového výluhu. Od titrácie amoniakálnym dusičnanom strieborným sa líši jedine tým, že potenciál sa ustalaže pomalšie. Graf 1 a graf 2 znázorňujú titračné



Graf 1. Titrácia sírnika sodného amoniakálnym 0,1 N roztokom dusičnanu strieborného za použitia platinovej indikačnej elektródy.



Graf 2. Titrácia sírnika sodného 0,1 N roztokom chloridu ortuťnatého za použitia platinovej indikačnej elektródy.

krivky sírnika sodného za použitia amoniakálneho roztoku dusičnanu strieborného a chloridu ortuťnatého ako titračných činidiel.

Pokusná časť

Ako meračí prístroj pri potenciometrických titráciách sme používali titroskop (Laboratórny prístroj, n. p.) s platinovou indikačnou elektródou a s nasýtenou kalomelovou elektródou ako referentnou.

Na potenciometrické stanovenia slúžil ako titračné činidlo 0,1 N vodný amoniakálny roztok AgNO_3 (2,5 % NH_3 váh.) a 0,1 N vodný roztok HgCl_2 . Tieto roztoky sme pripravovali priamym navažovaním a rozpúšťaním najčistejších preparátov.

Kontrolné pokusy sme robili s roztokom Na_2S pripraveným rozpúšťaním predajného $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ purum. Zásobný roztok Na_2S obsahoval 5,66 g Na_2S , 0,27 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,18 g Na_2SO_3 , 0,30 g Na_2CO_3 a 0,11 g NaOH v 1000 ml.

Stanovenie Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a Na_2SO_3 v zásobnom roztoku sme vykonali jodometricky [6]. Sírník sme vyzrážali suspenziou ZnCO_3 , oddelili filtráciou a zrazeninu rozpustili v okyslenom 0,1 N jódovom roztoku. Nespotrebovaný jód sme titrovali 0,1 N roztokom tiosíranu. Súčet $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ vo filtráte sme tak isto stanovili jodometricky, a to tak, že sme filtrát pridali do známeho množstva okysleného 0,1 N jódového roztoku, ktorého nadbytok sme stitrovali 0,1 N roztokom tiosíranu. Na stanovenie samého $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bolo treba znovu opakovať celý postup s tým jediným rozdielom, že sme do filtrátu pridávali 1 ml 40 % roztoku formaldehydu, ktorý viaže siričitan, takže nasledujúca jodometrická titrácia udáva iba obsah $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Obsah NaOH a Na_2CO_3 v zásobnom roztoku sme stanovili acidimetricky. Titráciou 0,1 N kyselinou solnou za použitia fenoltaleínu ako indikátora sme stanovili súčet $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ a opakovaním tej istej titrácie po predchádzajúcom pridaní nadbytku BaCl_2 sme stanovili súčet $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$. Z týchto dvoch hodnôt doplnených jodometricky stanoveným obsahom Na_2S sme vypočítali obsah NaOH a Na_2CO_3 .

Pri zisťovaní vplyvu rozličných sprievodných látok na titráciu sírnika pridávali sme pred jej začatím do zásobného roztoku sírnika spomenuté látky. Pri zostavovaní tab. 1 sme brali do úvahy pomerne značné množstvá látok sprevádzajúcich sám sírník.

Pri stanovení alkalického sírnika v sulfátovom výluhu bolo treba pamätať na to, že sírník predstavuje veľmi nestálu zložku, ktorej množstvo vo výluhu sa časom znižuje, takže často nemožno v starších výluhoch sírník ani citlivými kvalitatívnymi skúškami dokázať. Dôsledkom toho je, že pri jednom a tom istom výluhu sú porovnateľné výsledky len tých analýz, ktoré boli robené v rovnakom čase.

Pokusy sme robili jednak s veľmi starými výluhmi, v ktorých už nebolo možné ani kvalitatívne dokázať prítomnosť sírnika a ktoré sme pred titráciou obohacovali známym množstvom sírnika, jednak s čerstvým výluhom, ktorý obsahoval vlastný sírník.

Čerstvý výluh sme získali pokusnou várkou smrekových štiepok. Zloženie lúhu použitého pri várke bolo: 28 g NaOH , 14 g Na_2S a 25 g Na_2CO_3 v 1000 ml lúhu. Váhový pomer dreva k lúhu bol 1 : 5, tlak 8 atm a doba várky $4\frac{1}{2}$ hodiny.

Praktický postup pri potenciometrickej titrácii sírnika vo výluhu bol ten, že 100 ml výluhu sme zriedili destilovanou vodou asi na 200 ml, ku ktorým sme za stáleho miešania

Výsledky

Tab. 1. Stanovenie sírnika sodného za prítomnosti rozličných látok

množstvo sprievodných látok (mg)						nájdené množstvo Na_2S (mg)		
NaOH	Na_2CO_3	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_4	NaCl	jodometricky	potenciometricky AgNO_3	potenciometricky HgCl_2
52	3	1,8	2,7	—	—	56,6	57,3	56,9
52	61	1,8	2,7	—	—	56,3	56,9	56,9
52	3	63	2,7	—	—	56,4	57,5	57,1
52	3	1,8	158	—	—	56,9	57,1	57,1
52	3	1,8	2,7	71	—	56,6	57,3	56,9
52	3	1,8	2,7	—	58	56,7	57,0	57,0
52	61	63	2,7	—	—	56,6	56,9	57,1

pridávali titračné činidlo. Keďže ustalo vanie potenciálu pri titracii výluhu prebiehalo značne pomalšie ako pri titracii samého sírnika, osvedčilo sa nám odčítat napätie vždy za rovnakú dobu, približne 2 minúty po každom pridaní činidla. Určitá ťažkosť pri potenciometrických titráciách sa prejavovala v pokrývaní elektród povlakmi z látok koagulujujúcich pri titracii, čo vyžadovalo častejšie čistenie. Túto závalu sa podarilo do určitej miery zmierniť pridávaním etylalkoholu do výluhu pred titráciou.

Tab. 1 zhrnuje a porovnáva výsledky potenciometrických stanovení sírnika so stanovením jodometrickým za prítomnosti rozličných sprievodných látok. Vidieť, že prítomnosť iónov OH^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} a Cl^- nemá zrejmy vplyv na výsledky, či už použijeme dusičnan strieborný alebo chlorid ortuťatý ako titračné činidlo. Je zaujímavé, že jodometrické výsledky sú oniečo nižšie než výsledky potenciometrických stanovení. Ďalej vidieť, že výsledky argentometrických titrácií sú nepatrne vyššie než výsledky merkurimetrických titrácií.

Tab. 2. Potenciometrické stanovenie sírnika sodného v starom výluhu, do ktorého bol sírnik pridaný

dané Na_2S (mg)	nájdené Na_2S (titrácia s AgNO_3)	rozdiel (%)	nájdené Na_2S (titrácia s HgCl_2)	rozdiel (%)
56,6	57,4	+ 1,4	56,4	— 0,4
56,6	56,4	— 0,4	56,4	— 0,4
28,3	28,8	+ 1,8	26,3	— 7,1
14,15	12,5	—12,5	12,0	—14,7
84,9	85,8	+ 1,1	83,9	— 1,2
42,4	94,2	+ 4,2	43,2	+ 1,9

Tab. 3. Stanovenie sírnika sodného v 100 ml výluhu

Na_2S (mg) metódou Tappi	Δ	Δ^2	Na_2S (mg) potencio- metricky s AgNO_3	Δ	Δ^2	Na_2S (mg) potencio- metricky s HgCl_2	Δ	Δ^2
144,3	— 1,3	1,69	156,0	+ 0,4	0,16	154,0	+1,6	2,56
124,8	—20,8	432,64	165,6	+10,0	100,00	159,9	+7,5	56,25
171,6	—26,0	676,00	156,0	+ 0,4	0,16	152,1	—0,3	0,09
144,3	— 1,3	1,69	159,6	+ 4,0	16,00	156,0	+3,6	12,96
140,4	— 5,2	27,04	150,2	— 5,4	29,16	144,3	—8,1	65,61
148,2	+ 2,6	6,76	146,2	— 9,4	88,36	148,2	—4,2	17,64

priemer = 145,6

$$\Sigma \Delta^2 = 1145,82$$

$$\Delta S_1 = \pm \frac{100}{S_1} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta S_1 = \pm \frac{100}{145,6} \sqrt{\frac{1145,82}{30}}$$

$$\Delta S_1 = \pm 4,25 \%$$

priemer = 155,6

$$\Sigma \Delta^2 = 233,84$$

$$\Delta S_2 = \pm \frac{100}{S_2} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta S_2 = \pm \frac{100}{155,6} \sqrt{\frac{233,84}{30}}$$

$$\Delta S_2 = \pm 1,79 \%$$

priemer = 152,4

$$\Sigma \Delta^2 = 155,11$$

$$\Delta S_3 = \pm \frac{100}{S_3} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta S_3 = \pm \frac{100}{S_3} \sqrt{\frac{155,11}{30}}$$

$$\Delta S_3 = \pm 1,49 \%$$

Tab. 2 uvádza výsledky získané so starými výluhmi neobsahujúcimi už nijaký vlastný sírník, ku ktorým sa pridávalo odmerané množstvo zásobného roztoku so známym obsahom sírnika. Potenciometricky zistené množstvá sírnika javia dobrý súhlas so skutočnými hodnotami, pokiaľ obsah sírnika v titrovanej vzorke nie je nižší než 28 mg.

Výsledky pokusov s čerstvým výluhom obsahujúcim vlastný sírník sú zachytené v tab. 3. Hodnoty získané potenciometrickými titraciami sme porovnali s výsledkami získanými štandardnou metódou Tappi [3]. Ak si všimneme toto porovnanie, vidíme, že výsledky pri stanovení sírnika metódou Tappi sú asi o 6 % nižšie ako pri stanoveniach potenciometrických. Táto skutočnosť je veľmi ľahko vysvetliteľná. Stanovenie alkalického sírnika v sulfátových výluhoch metódou Tappi je totiž založené na kvantitatívnom uvoľnení a oddestilovaní sírovodíka v inertnej atmosfére. Je samozrejme, že pri tomto postupe mimoriadne ľahko nastávajú straty buď netesnosťou aparatury, alebo rozkladom sírovodíka, ktorý veľmi ľahko nastáva pri prílišnom okyslení výluhu. Naproti tomu pri nedostatočnom okyslení výluhu nemožno dosiahnuť kvantitatívne vypudenie sírovodíka. Ďalej vidieť, že relatívna stredná chyba ΔS_1 pri výsledkoch získaných podľa Tappi je väčšia než chyby ΔS_2 a ΔS_3 pri výsledkoch získaných potenciometricky.

Ak chceme záverom ohodnotiť novú metódu, môžeme vysloviť tvrdenie, že táto metóda predčí používanú metódu Tappi. Jej prednosť spočíva v tom, že poskytuje reprodukovateľnejšie výsledky a najmä že je rýchlejšia než štandardná metóda Tappi.

Súhrn

Bola vypracovaná nová metóda potenciometrického stanovenia alkalického sírnika v sulfátových výluhoch. Táto metóda je založená na titracii sírnika amoniakálnym roztokom dusičnanu strieborného alebo vodným roztokom chloridu ortuťnatého za použitia platinovej indikačnej elektródy. Výsledky nie sú ovplyvňované prítomnosťou a menlivým obsahom iónov OH^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SO_4^{2-} . Porovnaním výsledkov stanovenia alkalického sírnika vo výluhu novou metódou s výsledkami získanými štandardnou metódou Tappi sa dosiahla uspokojivá zhoda. Na rozdiel od štandardnej metódy Tappi umožňuje nová metóda vykonať stanovenie v značne krátkom čase.

НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО НАТРИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКАХ

РАДИСЛАВ ДОМАНСКИ

Химический институт Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Был разработан новый метод потенциометрического определения сернистых соединений щелочных металлов в сульфатных щелоках. Этот метод основан на титрации сернистых соединений аммиачным раствором азотно-кислого серебра или же водным раствором хлорной ртути при помощи платинового индикаторного электрода. На результаты не имеют влияния присутствующие в изменяющихся количествах ионы OH^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} . При сравнении результатов определения сернистых соединений щелочных металлов в щелоках

новым способом и результатов полученных стандартным методом Таппи были получены удовлетворительные результаты. В отличии от стандартного метода Таппи новый способ позволяет провести определение в течении короткого времени.

Поступило в редакцию 12. III. 1955

NEUES VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON SCHWEFELNATRIUM IN SULFATABLAUGEN

RADISLAV DOMANSKÝ

Abteilung für Holz-, Cellulose- und Kunstfasernforschung
des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Methode der potentiometrischen Bestimmung von Schwefelalkali in Sulfatablaugen ausgearbeitet. Diese Methode gründet sich auf die Titration des Sulfids mittels einer ammoniakalischen Silbernitrat- oder einer wässrigen Mercurichloridlösung unter Verwendung einer Platinindikatorelektrode. Die Ergebnisse werden nicht durch die Anwesenheit und den wechselnden Gehalt der Ionen OH^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und SO_4^{2-} beeinflusst. Beim Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung des Schwefelalkalis in der Ablauge mittels der neuen Methode mit den Ergebnissen nach der Standardmethode von Tappi konnte eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt werden. Zum Unterschied von der Standardmethode von Tappi ermöglicht die neue Methode die Durchführung der Bestimmung in einer bemerkenswert kurzen Zeit.

In die Redaktion eingelangt den 12. III. 1955

LITERATÚRA

1. Kress O., McIntyre Jr., M., Paper Trade J. 100, 225 (1935). 2. Heath M. A., Bray M. V., Curran C. E., Paper Trade J. 91, 237 (1933). 3. Tappi, T625 m-48. 4. Willard H. H., Fenwick F., J. am. chem. Soc. 45, 645 (1923). 5. Müller E., Z. Elektrochem. 30, 419 (1924). 6. Jílek A., *Odměrná analýza II*, Praha 1951, 215.

Došlo do redakcie 12. III. 1955