

REAKCIA $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ A NH_4HSO_3 S FORMALDEHYDOM

SAMO STANKOVIANSKY

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského
v Bratislave

Všeobecná časť

Reakcia formaldehydu s $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bola využitá na nepriame odmerné stanovenie dusíka v sírane amónnom, najmä pri analýze priemyselných dusíkatých hnojív [1]. V našej práci sme sa zamerali na vypracovanie odmernej metódy na stanovenie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ a NH_4HSO_3 na podklade reakcie s formaldehydom, čo v literatúre ešte nebolo opísané. Metóda by mala význam pri analýze sulfitového lúhu, ktorý sa používa v priemysle pri rozličných oximačných procesoch a obsahuje ako hlavné zložky NH_4HSO_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ okrem malých množstiev $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a NH_4HSO_4 , ktoré vznikajú oxydáciou.

Na rozlíšenie siričitanov vedľa síranov sme použili jodometrickú metódu na stanovenie siričitanov.

V experimentálnej časti práce sme preštudovali reakcie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ a NH_4HSO_3 s formaldehydom osobitne a za prítomnosti $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Experimentálna časť

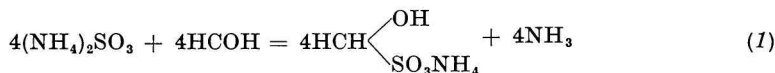
Použité chemikálie

Normálny a kyslý siričitan amónny sa pripravili z chemikálií: konc. H_2SO_4 , konc. amoniak, tuhý Na_2SO_3 , éter a etylalkohol čistoty p. a. domácej proveniencie.

Normálny siričitan sa pripravil podľa I. S. Muspratta [2] a A. Röhringa [3], kyslý siričitan podľa I. S. Muspratta [2], R. Dietzela a S. Galanosa [4]. Na titráciu uvoľnených kyselín sa použil 0,1 N-NaOH, ktorého faktor sa stanovil 0,1 N-HCl na fenolftaleín. Použitý formaldehyd bol asi 40 %, pred upotrebením bol vždy zneutralizovaný na indikátor, s ktorým sa pracovalo. Na oxydáciu siričitanov sa použilo približne 0,5 N jódového roztoku. Pri jodometrickom stanovení SO_2 sa používal 0,1 N roztok jódu, ktorého faktor sa stanovil na titrovaný roztok tiosíranu. Ďalej sa použili indikátory: metylčerven (MČ), fenolftaleín (F) a krezolová červeň (KČ).

Štúdium reakcie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ s HCOH

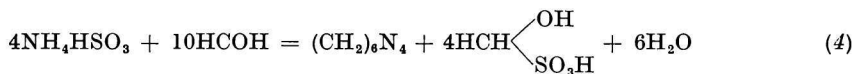
Pri titračnom stanovení dusíka v $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ s formaldehydom sa zistilo, že pri reakcii sa uvoľňuje len polovičné množstvo kyseliny, než zodpovedá obsahu dusíka v $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, na rozdiel od reakcie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ s formaldehydom. Možno to vysvetliť tým, že sa tu uplatňuje aj adičná reakcia siričitanu s formaldehydom, pri ktorej sa uvoľňuje ekvivalent amoniaku, ktorý neutralizuje polovicu súčasne vznikajúcej kyseliny siričitej na kyslý siričitan. V roztoku prebiehajú pravdepodobne tieto čiastkové reakcie:



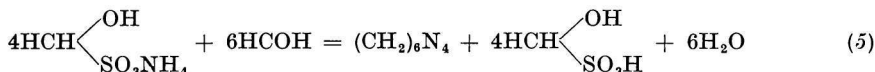
Uvoľnený NH_3 a H_2SO_3 spolu reagujú za vzniku kyslého siričitanu amónneho:



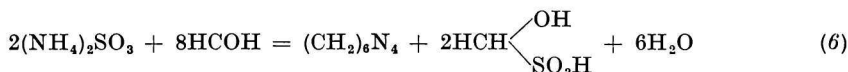
ktorý reaguje s ďalším formaldehydom:



Aldehydhydrosulfit ako soľ silnej kyseliny takisto reaguje s formaldehydom svojou skupinou NH_4^+ za vzniku kyseliny α -hydroxysulfónovej:



Sumárne reakciu normálneho siričitanu amónneho s formaldehydom píšeme takto:



Lúhom titrujeme vlastne silnú kyselinu α -hydroxysulfónovú, ktorej vznikne práve polovičný počet ekvivalentov, než by zodpovedalo obsahu dusíka viazaného na normálny siričitan. Z toho dôvodu musíme spotrebu lúhu pri titracii vynásobiť dvoma a na výpočet použiť ekvivalent pre 0,1 N roztok: $N/10\,000$, alebo skutočnú spotrebu lúhu pri titracii vynásobiť ekvivalentom $N/5000$. Roztok normálneho siričitanu amónneho ako soľ slabšej kyseliny a slabšej zásady má pH bez ohľadu na koncentráciu roztoku:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_k - 1/2 \text{p}K_z \doteq 8,1$$

Preto pri stanovení samotného normálneho siričitanu amónneho vzorku najprv neutralizujeme na krezolovú červeň (pH 7,2—8,8) a po prídavku formaldehydu neutralizovaného na ten istý indikátor titrujeme 0,1 N lúhom sodným do fialovočerveného zafarbenia.

Pretože normálny siričitan amónny je vo vodných roztokoch nestály a mení sa na síran, máme prakticky vždy obidve látky spolu. Nie je preto možné spotrebu lúhu pri titracii obidvoch solí spolu po prídavku HCOH vynásobiť dvoma, ako to vyplýva z rovnice (6), lebo síran vzniknutý oxydáciou siričitanu uvoľňuje dvojnásobný počet ekvivalentov kyseliny sírovej, v dôsledku čoho by sa dostali vyššie výsledky pre obsah siričitanového dusíka. V takých prípadoch je potrebné postupovať takto:

Odpipetované množstvo vzorky (ca 0,1 g v 20 ml) sa neutralizuje na $K\check{C}$, pridá sa 5 ml 40 % formaldehydu neutralizovaného na $K\check{C}$ a uvoľnené kyseliny sa titrujú 0,1 N lúhom sodným. Spotreba $\text{NaOH} = A$.

Také isté množstvo vzorky zoxydujeme prídavkom približne 0,5 N roztoku jódu a po neutralizácii na $M\check{C}$ a prídavku formaldehydu neutralizovaného na F titrujeme ako v predchádzajúcom prípade. Spotreba $\text{NaOH} = B$. Z nej vypočítame celkové množstvo dusíka viazaného v sírane aj v siričitané a z rozdielu $2B - 2A = C$ množstvo dusíka viazaného len v normálnom siričitané amónnom. Množstvo SO_2 dostaneme prepočítaním z množstva dusíka viazaného na siričitan. Pri tomto postupe sa dopúšťame chyby tým, že na $K\check{C}$ neutralizujeme vzorku na $\text{pH} \doteq 8,0$, hoci $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by sa mal neutralizovať len na $\text{pH} \doteq 5,0$. Výsledky sú pritom nižšie na obsah dusíka v sírane a chyba je tým väčšia, čím viac síranu vzorka obsahuje.

Príklad

Spotreba: $A = 7,1$ ml $0,1$ N-NaOH

$B = 13,05$ ml $0,1$ N-NaOH

$C = 2B - 2A = 11,90$ ml $0,1$ N-NaOH

nav. v. 20 ml = $0,08476$ g

F $0,1$ N-NaOH = $0,976$

$$\text{Celkový } N_2 \text{ v } \% = \frac{13,05 \cdot F \cdot 0,0014 \cdot 100}{0,08476} = 21,04 \%$$

$$N_2 \text{ viazaný na siričitán v } \% = \frac{11,90 \cdot F \cdot \text{ekv. } 100}{\text{nav.}} = 19,18 \%$$

Obsah síranového dusíka udáva rozdiel $21,04 - 19,18 = 1,86 \%$.

Percento SO_2 sa vypočíta podľa vzťahu

$$\% SO_2 = \frac{a}{b} \cdot x = \frac{47,75}{20,88} \cdot 19,18 = 43,87 \%$$

$a = \% SO_2$,

$b = \% N_2$ v 100% siričitane,

$x = \% N_2$ zistené vo vzorke.

Výsledky môžeme prekontrolovať (len v tom prípade, ak ide o zmes normálneho siričitánu a síranu amónneho) stanovením SO_2 jodometricky.

Príklad

Na 20 ml vzorky spotreba $0,1$ N- $J_2 = 11,39$ ml:

$$\% SO_2 = \frac{11,39 \cdot 0,003203 \cdot 100}{0,08476} = 43,04 \%$$

$$\text{Množstvo dusíka v siričitane v } \% = \frac{b}{a} \cdot y = \frac{20,88}{47,75} \cdot 43,04 = 18,82 \%, \text{ kde } y = \%$$

SO_2 zistené vo vzorke. (Formaldehýdovou metódou = $19,18 \%$.) Výsledky sú uvedené v tab. 1.

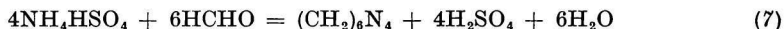
Reakcia NH_4HSO_3 s $HCHO$

Z pokusov vyplynulo, že kyslý siričitán amónny dáva s formaldehydom ekvivalentné množstvo kyseliny hydroxysulfónovej podľa rovnice (4). Keďže pH roztoku kyslého siričitánu amónneho v $0,1$ N roztokoch je $4,4 \left(pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \right)$, neutralizujeme roztok vzorky lúhom sodným na MO , pridáme formaldehyd neutralizovaný na F a uvoľnenú kyselinu titrujeme $0,1$ N-NaOH na F . Tento postup je správny len vtedy, ak vzorka neobsahuje kyslý síran amónny, ktorý mohol vzniknúť čiastočnou oxydáciou NH_4HSO_3 , alebo iné amónne soli, ako je $(NH_4)_2SO_3$ a $(NH_4)_2SO_4$.

Z ďalších pokusov vidieť, že roztok kyslého siričitánu amónneho neobsahujúceho amónne soli kyseliny sírovej a normálny siričitán amónny je neutrálny pri titracii lúhom sodným na $KČ$ a po prídavku formaldehydu neutralizovaného na $KČ$. Pritom prebieha reakcia (4).

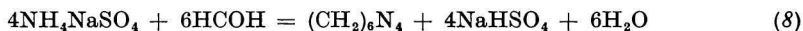
Z uvedeného vyplýva, že nie je možné stanoviť obsah dusíka v kyslom siričitane amónnom po jeho úplnej neutralizácii na *KČ* formaldehydovou metódou. Neutrálne reakcia po prídavku formaldehydu by len svedčila, že vzorka je kyslý siričitan, neobsahujúci iné amónne soli kyseliny sírovej a kyseliny siričitej.

Ak kyslý siričitan amónny obsahuje aj kyslý síran amónny, je stanovenie siričitanu jeho prítomnosťou ovplyvnené, pretože pH roztoku NH_4HSO_4 je značne posunuté do kyslej oblasti (približne 1,5) a pri neutralizácii na *MO* ($\text{pH} \approx 4,4$) sa už čiastočne prevedie na normálnu soľ. Potom pri reakcii s formaldehydom sa uvoľní menej kyseliny, ako vyžaduje teoretický priebeh reakcie, ktorú môžeme písať:



Z rovnice vidieť, že sa pri tejto reakcii uvoľní dvojnásobné množstvo H_2SO_4 než pri reakcii NH_4HSO_3 s formaldehydom, a keďže pomer, v akom sú jednotlivé soli vo vzorke zastúpené, nepoznáme, nedá sa zo spotreby lúhu pri titracii vzorky po prídavku formaldehydu určiť ani celkový dusík, ktorý je vo vzorke prítomný.

Ak sa NH_4HSO_3 za prítomnosti NH_4HSO_4 stanoví na indikátor *KČ*, kyslý síran amónny sa lúhom prevedie na normálny a po prídavku formaldehydu zneutralizovaného na *KČ* sa uvoľní NaHSO_4 , ako to vyplýva z príslušnej reakcie:



Vzniknutý kyslý síran sodný sa titruje lúhom sodným na *KČ*. Spotreba 0,1 *N*- NaOH po prídavku formaldehydu zodpovedá len množstvu dusíka viazaného v kyslom sírane, ebo NH_4HSO_3 dáva za daných podmienok roztok neutrálne reagujúci na *KČ*.

V tomto prípade sa však tiež dopúšťame chyby tým, že sa NH_4HSO_4 neutralizuje na $\text{pH} \approx 8,0$, hoci by sa mal neutralizovať len na $\text{pH} \approx 5,0$, čím sa výsledky na obsah dusíka v kyslom sírane amónnom znižujú a na obsah dusíka v kyslom siričitane amónnom

Tabuľka 1

Porovnanie výsledkov získaných formaldehydovou metódou a jodometricky v normálnom siričitane amónnom

Pokus	Jodo- metricky zistené % SO_2	% SO_2 zo sirič. N_2	Rozdiel	% N_2 zistené prepočítaním z SO_2	% N_2 zistené formaldehy- dovou metódou	Rozdiel	% N_2 formaldehy- dovou metódou	
							celkové	síranové
1	36,46	38,65	+2,19	15,92	16,91	+0,99	20,97	4,06
2	3,12	2,01	-1,11	1,35	0,88	-0,47	20,14	19,26
3	29,70	30,01	+0,31	12,96	13,12	+0,16	20,54	7,42
4	14,37	12,33	-2,04	6,12	5,45	-0,67	20,23	14,78
5	22,76	22,03	-0,73	9,91	9,63	-0,28	20,80	11,17
6	5,20	6,27	+1,07	2,27	2,74	+0,47	20,73	17,99
7	21,28	20,70	-0,58	9,28	8,79	-0,49	20,32	12,53
8	35,36	35,16	-0,20	15,43	15,37	-0,06	20,67	5,30
9	43,04	43,50	+0,46	18,82	19,02	+0,20	20,84	1,82
10	10,42	11,87	+1,45	4,56	5,22	+0,66	20,57	15,35

Priemerná absolútna chyba pri stanovení dusíka v normálnom siričitane amónnom je $\pm 0,5$ % N_2 a relatívna chyba $\pm 2,5$ % N_2 .

sa zvyšujú. Pretože pomer, v akom sú jednotlivé soli vo vzorke prítomné, nie je známy, nie je možné ani v tomto prípade určiť jednoznačne množstvo dusíka v jednotlivých soliach.

Chyby pri tomto stanovení sú väčšie než pri stanovení kyslého siričitanu amónneho za prítomnosti normálneho síranu amónneho. V našom prípade sa NH_4HSO_3 stanovil len za prítomnosti normálneho síranu amónneho.

Pre stanovenie kyslého siričitanu amónneho sa ako najvýhodnejší ukázal tento postup:

20 ml vzorky (ca 0,1 g) neutralizujeme na $K\check{C}$, pridáme 5 ml asi 40 % HCHO neutralizovaného na ten istý indikátor a titrujeme roztokom 0,1 N-NaOH na $K\check{C}$ do fialovo-červeného zafarbenia indikátora. Spotreba $\text{NaOH} = A$. Z nej sa vypočíta množstvo dusíka viazaného v normálnom sírane amónnom. Ďalej sa oxyduje 20 ml vzorky ca 0,5 N roztokom jódu, neutralizuje lúhom sodným na $M\check{C}$ a po prídavku HCHO neutralizovaného na F sa roztok titruje 0,1 N-NaOH na F . Spotreba $\text{NaOH} = B$. Z nej sa vypočíta celkový dusík vo vzorke. Rozdiel $B - A = C$ je spotreba lúhu na dusík viazaný v kyslom siričitane amónnom. Jeho prepočtom dostaneme percentá SO_2 .

Príklad

Spotreba: $A = 2,25$ ml 0,1 N-NaOH

$B = 6,8$ ml 0,1 N-NaOH

$C = 4,55$ ml 0,1 N-NaOH

nav. v. 20 ml = 0,05719 g

F 0,1 N-NaOH = 0,994

$$\text{Celkový N}_2 \text{ v } \% = \frac{6,8 \cdot F \cdot 0,0014 \cdot 100}{0,05719} = 16,54 \%$$

$$\text{Percento N}_2 \text{ v sírane} = \frac{2,25 \cdot F \cdot 0,0014 \cdot 100}{0,05719} = 5,48 \%$$

Obsah siričitanového dusíka udáva rozdiel $16,54 - 5,48 = 11,06$ %.

Percento SO_2 sa vypočíta podľa už známeho vzťahu

$$\frac{64,64}{14,13} \cdot 11,06 = 50,61 \%$$

Výsledky možno prekontrolovať stanovením SO_2 jodometricky a dusíka v zoxydovanej vzorke formaldehydovou metódou.

Príklad:

Spotreba: 0,1 N- J_2 na 20 ml roztoku vzorky = 8,75 ml.

$$\text{Množstvo SO}_2 = \frac{8,75 \cdot 0,003203 \cdot 100}{0,05719} = 49,01 \%$$

$$\text{Množstvo N}_2 = \frac{14,13}{64,64} \cdot 49,01 = 10,71 \%, \text{ formaldehydovou metódou} = 11,06 \%$$

Tabuľka 2

Porovnanie výsledkov získaných formaldehydovou metódou a jodometricky v kyslom siričitane amónnom

Pokus	Jodo- metricky zistené % SO ₂	% SO ₂ zo sirič. N ₂	Rozdiel	% N ₂ zistené prepočítaním z SO ₂	% N ₂ zistené formaldehy- dovou metódou	Rozdiel	% N ₂ formaldehy- dovou metódou	
							celkové	síranové
1	56,34	57,95	+1,61	12,44	13,26	+0,82	16,50	3,23
2	55,11	56,88	+1,77	12,05	12,43	+0,38	16,18	3,75
3	41,03	42,52	+1,49	8,97	9,29	+0,32	16,48	7,19
4	56,66	56,88	+0,22	12,38	12,44	+0,06	16,34	3,90
5	33,25	32,17	—1,08	7,26	7,03	—0,23	16,25	9,22
6	55,72	56,97	+1,25	12,18	12,45	+0,27	16,26	3,91
7	56,62	56,38	—0,24	12,37	12,32	—0,05	16,20	3,88
8	49,01	50,61	+1,60	10,71	11,06	+0,35	16,54	5,48

Priemerná absolútna chyba pri stanovení dusíka v NH₄HSO₃ je $\pm 0,4$ % N₂ a relatívna chyba $\pm 3,0$ % N₂.

Experimentálnu časť práce vykonal A. Beňo, odborný pracovník Chemického laboratória PF UK v Bratislave.

Сúhrn

Preštudovali sa reakcie samotných amónnych solí kyseliny siričitej s formaldehydom a za prítomnosti normálneho síranu amónneho. Zistilo sa, že pri použití vhodného indikátora možno stanoviť dusík v zmesiach síranu amónneho a normálneho siričitane amónneho a v zmesi normálneho síranu amónneho s kyslým siričitantom amónnym. Získané výsledky budú aplikované na rozbor sulfitového lúhu, čo bude predmetom ďalšieho výskumu.

РЕАКЦИЯ (NH₄)₂SO₃ И NH₄HSO₃ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ САМО СТАНКОВИАНСКИ

Кафедра аналитической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского

Изучены реакции отдельных амонных солей сернистой кислоты с формальдегидом тоже и в присутствии нормального сульфата аммония. Определилось, что применением удобного индикатора возможно определить азот в смеси сульфата аммония и нормального сульфата аммония и тоже в смеси нормального сульфата аммония с гидросульфатом аммония. Приобретенные результаты будут применены для анализа сульфитных щелков, что будет задачей дальнейшего исследования.

Поступило в редакцию 14. 8. 1961 г.

REAKTION DES $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ UND NH_4HSO_3 MIT FORMALDEHYD

SAMO STANKOVIANSKY

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der
Komenský-Universität in Bratislava

Der Autor unterwarf die Reaktionen der einzelnen Ammoniums Salze der schwefeligen Säure mit Formaldehyd und in Gegenwart normalen Ammoniumsulfats einem Studium. Dabei wurde festgestellt, dass es bei Benützung eines geeigneten Indikators möglich ist, Stickstoff in Gemischen von Ammoniumsulfat und normalem Ammoniumsulfid und in einem Gemisch von normalem Ammoniumsulfat mit Ammoniumhydrogensulfid zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf die Analyse von Sulfitablauge appliziert, was der Gegenstand der weiteren Forschung sein wird.

In die Redaktion eingelangt den 14. 8. 1961

LITERATÚRA

1. Hanuš J., Chem. listy 8, 56, 375 (1914). — 2. Muspratt I. S., Ann. 50, 269—270 (1844). — 3. Röhring A., J. prakt. Chem. (2) 37, 227 (1888). — 4. Dietzel R., Galanos S., Z. Elektrochem. 31, 470 (1925).

Do redakcie došlo 14. 8. 1961

Adresa autora:

*Prof. inž. Samo Stankoviansky, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra analytickej chémie
PF UK.*