

6. B. D. Shaw a E. A. Wagstaff. Soc. 1933, 78
7. E. R. Blout a V. W. Eager, J. Am. chem. Soc. 67 (1945), 1315
8. C. E. Kaslow a R. D. Stayner, J. Am. chem. Soc. 67 (1945), 1717
9. G. R. Clemo a W. M. Gourlay. Soc. 1938, 478
10. H. Baurath, P. 20 (1887), 2719
11. K. Feist, Ar. 240 (1902), 245
12. A. Ladenburg a E. Kroener. B. 36 (1903), 119
13. B. D. Shaw Soc. 125 (1924), 1932
14. A. Ladenburg, B. 36 (1903) 118
15. S. F. Bailley a S. M. Mc Elvain, J. Am. chem. Soc. 52 (1930) 1636
16. C. Friedländer, B. 38 (1905) 159
17. K. Koheguti, J. Pharm. Soc. Japan 59 (1939) 131, C. 1939. II. 4215
18. F. Schuster, B. 25 (1892), 2398
19. R. Lukeš a J. Ernest, Coll. 14 (1949), 681
20. M. Horák a J. Staněk, Chem. Listy 44 (1950) 310
21. F. Schuster, B. 25 (1892), 2398
22. B. D. Shaw, Soc. 125 (1924), 2363
23. M. P. Oparina a B. Smirnow, Chim. Pharm. Promysl. 1934, 15, Am. Abs. 29 (1935) 1820
24. E. A. Wagstaff, Soc. 1934, 276
25. J. P. Wibaut, E. C. Kooyman a H. Bee. Re 64 (1945), 30
26. R. Lukeš, Chem. Listy 41 (1947), 246
27. M. Henze, B. 70 (1937), 1273
28. W. M. Cumming a J. G. Gillan, Soc. 1932, 2666
29. A. Eibner, A. 318 (1901), 85
30. E. Noelting a E. Witte, B. 39 (1906), 2749
31. O. Wallach a M. Wüsten, B. 16 (1883), 2008
32. E. Jacobsen a C. L. Reimer, B. 16 (1883), 1086
33. E. Jacobsen a C. L. Reimer, B. 16 (1883), 2606
34. A. Benrath, J. pr. (2) 73 (1906), 387
35. A. Wahl a P. Bagard, Bl. (4) 5 (1909), 1036
36. J. Staněk a D. Rybář, Chem. Listy 40 (1946), 175

SO₂ v sulfitových výluhoch

J. POLČIN

Potenciometrické stanovenie SO₂ anorganicky a aldehydicky viazaného v sulfitových výluhoch.

Stanovenie SO₂ v sulfitových výluhoch sa normálne prevádza titračne n/10 chloramínom na KJ škrobový indikátor.

Titrované roztoky sa musia primerane riediť, pretože tmavá farba výluhu bráni mnohlo ráz presne zachytiť farebný prechod. Ťažkosti sa vyskytujú hlavne u výluhov, ktoré boli predtým vystavené účinkom alkálií, ako napríklad pri stanovení aldehydicky viazaného SO₂, najviac však pri výluhoch amoniakálnych.

V poslednom prípade je obyčajne titrácia na farebný indikátor prakticky neprevediteľná ani pri niekoľko stonásobnom riedení titrovanej tekutiny. Tu sa výborne osvedčila potenciometrická titrácia. Ako titračné činidlo možno použiť, podobne ako pri vizuálnej titracii, n/10

roztok chlóraminu. Titrčné prostredie pri použití platínovej a kalomelovej elektródy je najlepšie neutrálne alebo mierne kyslé (organické kyseliny), teda také prostredie, aké zriedené sulfitové výluhy obyčajne majú, takže netreba nijakej dodatočnej úpravy titračnej tekutiny (pufrovanie). V prípade, že by sa v roztoku nachádzal SO_2 voľný alebo silné kyseliny, ktoré by mohli SO_2 uvoľňovať, musí sa roztok neutralizovať, aby nenastaly za titrácie straty.

Ustáľovanie potenciálov je rôzne rýchle, niekedy trvá, najmä v okolí ekvivalentného bodu, i niekoľko minút, všeobecne však možno odčítať ems už po uplynutí $\frac{1}{2}$ alebo 1 minúty po pridaní titračného činidla. Titrovanú tekutinu treba stále miešať elektrickou alebo magnetickou miešačkou.

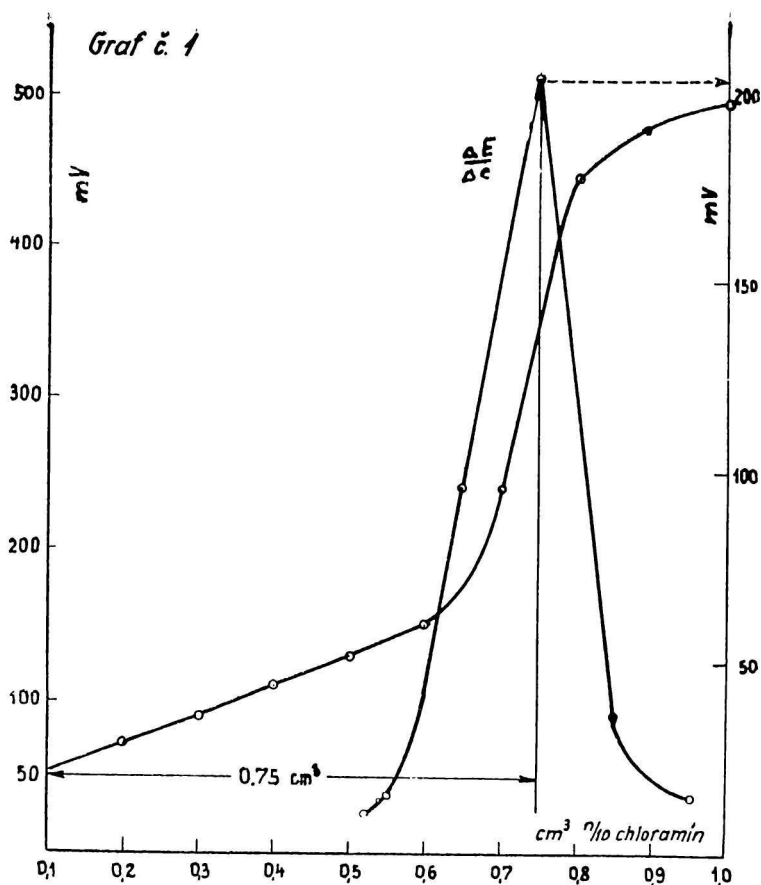
Postup pri stanovení anorganicky viazaného SO_2 .

Do 250 cm^3 kadičky sa pridá 50 cm^3 destilovanej vody, odpipetuje sa podľa prílohného množstva SO_2 1 — 10 cm^3 výluhu a do roztoku sa ponorí kalomelová (—) a lesklá platínová (+) elektróda (elektródu treba občas vyčistiť koncentrovanou kyselinou soľnou a destilovanou vodou). Asi minútu po zapnutí miešadla sa odčíta počiatočná ems.

Titračné činidlo je najlepšie pridávať zo šemimikrobyrety zpočiatku po 1 cm^3 , v blízkosti ekvivalentného bodu po 0,5 alebo 0,2 cm^3 . Ems sa odčíta po ustálení potenciálu, t. j. asi 30 sekúnd po pridaní chlóraminu. Príklad stanovenia je v grafe č. 1. Presnosť metódy pri porovnaní s obvyklou titráciou na KJ - škrob vyplýva z tabuľky č. 1. Diferencie sa pohybujú v medziach normálnych titračných chýb.

Tabuľka 1.

	cm^3 n/10 chlórám.		Diferencia v cm^3 n/10 chlórám.	% SO_2 pri indik.		Diferencia v % SO_2
	indik. KJ-škrob	potenc.		KJ-škrob	potenc.	
10 cm^3 roztok Na_2SO_3	5,45	5,40	0,05	1,744	1,728	0,016
10 cm^3 roztok Na_2SO_3	5,40	5,35	0,05	1,728	1,712	0,016
1 cm^3 sulfitový výluh č. 1	0,7	0,65	0,05	0,224	0,208	0,016
1 cm^3 sulfitový výluh č. 2.	0,6	0,5	0,1	0,192	0,160	0,032
1 cm^3 sulfitový výluh č. 3	0,65	0,75	0,1	0,208	0,240	0,032
5 cm^3 sulfitový výluh č. 1.	nestanoviteľné	3,25	—		0,206	—



Celkove viazaný SO_2 (anorganický a aldehydický).

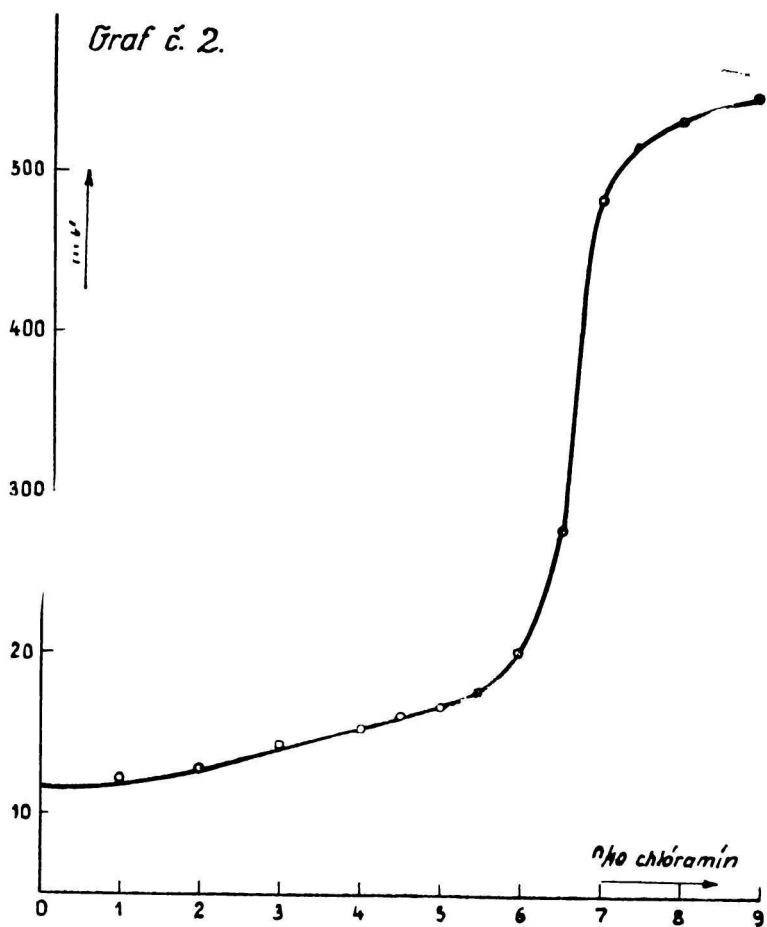
V sulfitovom výluhu sa okrem anorganicky viazaného SO_2 (v podobe siričitanov) nachádza ešte SO_2 viazaný na aldehydické skupiny lignínsulfónovej kyseliny, takže ho nemožno stanoviť obyčajnou titráciou jódom alebo chlóraminom, ale sa musí najprv pôsobením alkálií odštiepiť (1). Pri potenciometrickom stanovení je postup stanovenia obdobný ako pri obyčajnej vizuálnej titrácii.

K 5 cm³ výluhu sa pridá 5 cm³ 10% NaOH a nechá sa stáť za normálnej teploty 1 hodinu. Potom sa pridá 50 cm³ destilovanej vody a za miešania sa zneutralizuje zriedenou H_2SO_4 (množstvo sa stanoví slepým pokusom neutralizovania 5 cm³ NaOH napríklad na brómtymolovú modrú: pH 6 — 7,5). Potom sa prevedie potenciometrická titrácia za takých istých podmienok ako pri stanovení anorganicky viazaného SO_2 . Spotreba chlóraminu nám udáva celkový SO_2 , prítomný vo výlu-

hu. Príklad stanovenia je v grafe č. 2. Porovnanie presnosti metódy s titráciou vizuálnou je v tabuľke č. 2.

Tabuľka 2.

	cm ³ n/10 chlórám.		Diferen- cia v cm ³ n/10 chlórám.	% SO ₂ pri indik.		Diferen- cia v % SO ₂
	indik. KJ-škrob	potenc.		KJ-škrob	potenc.	
5 cm ³ sulfitový výluh č. 1.	9,6	9,7	0,10	0,614	0,620	0,006
	9,3	9,4	0,10	0,594	0,600	0,006
5 cm ³ sulfitový výluh č. 2.	7,95	8,1	0,15	0,508	0,518	0,010
	7,90	8,0	0,10	0,506	0,512	0,006



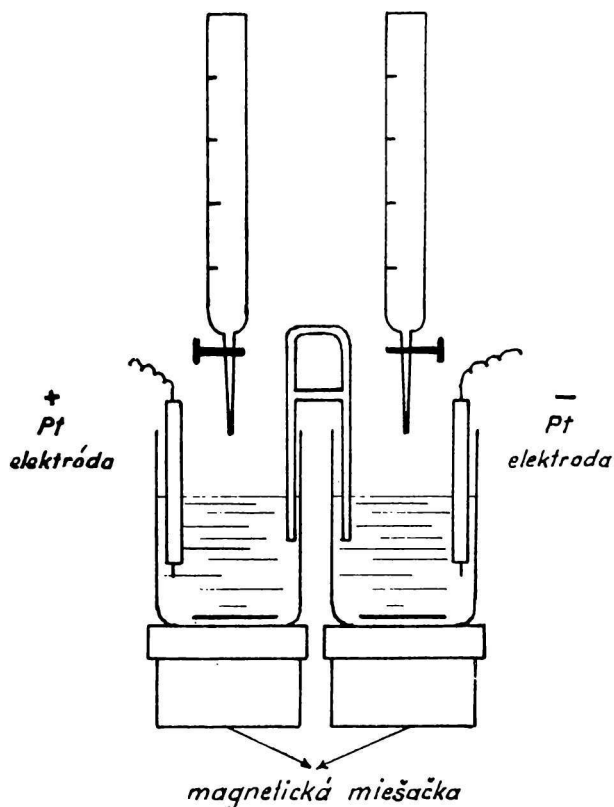
Diferenčná potenciometrická titrácia.

Pri obyčajnom spôsobe potenciometrického titrovania dostávame známe krivky tvaru S, z ktorých sa s väčšou alebo menšou presnosťou určí ekvivalentný bod. Aby sa ekvivalentný bod dal bezpečnejšie odčítať, nakreslí sa krivka z hodnôt $\frac{\Delta E}{\Delta C}$, ktorá svojím ostre zahroteným maximom v ekvivalentnom bode podstatne snižuje odčítaciu chybu.

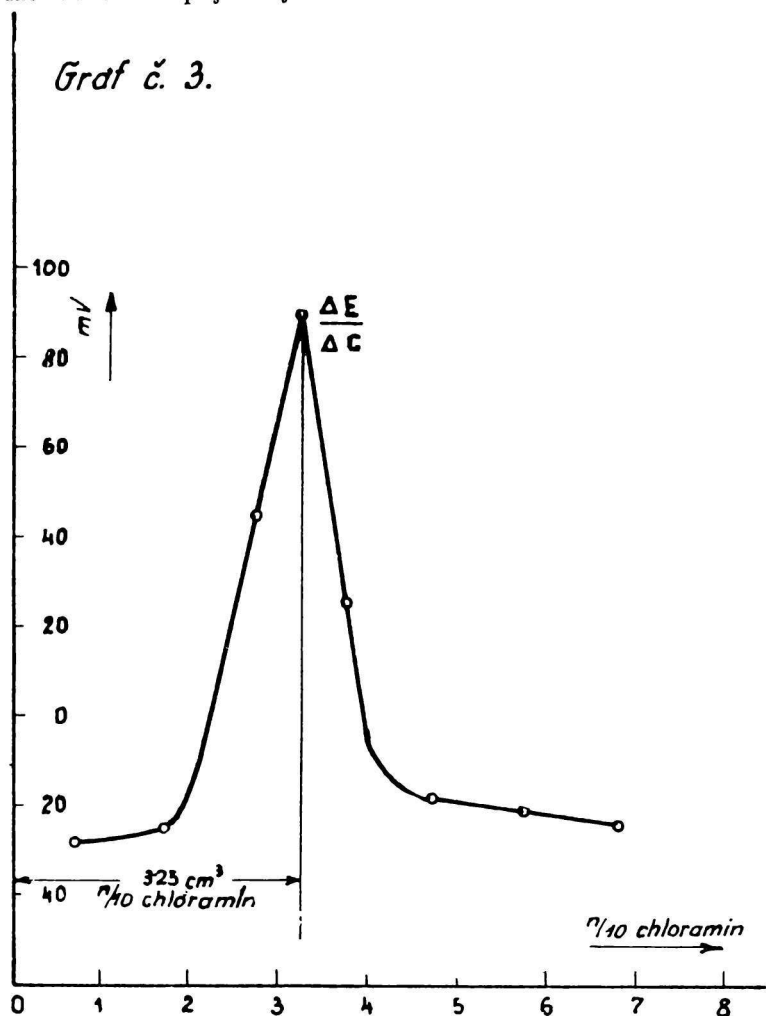
Počítanie jednotlivých hodnôt $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ je však zdĺhavé, preto je výhodnejšie titrovať pri diferenčnom zapojení, keď spomínané hodnoty priamo meriame a nanášame do grafu (2). Je viacero spôsobov takéhoto zapojenia. V našom laboratóriu sa osvedčili najmä dve metódy, ktorých princíp uvádzam.

Dvojbyretová titrácia.

Pri tomto spôsobe máme dve titračné nádoby vodivc spojené násoškou. V každej z nich je rovnaké množstvo titrovaného roztoku (na-



príklad 5 cm³ výluhu v 50 cm³ destilovanej vody) a elektródy z lesklej platiny, zapojené do meriaceho prístroja (3). Za titrovania sa pridáva titračné činidlo do jednej z titračných nádob vždy o niekoľko desiatín cm³ viac. Schéma zapojenia je na obraze č. 1 a krivka na grafe č. 3.

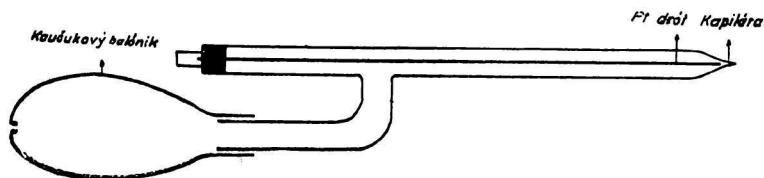


Titracia s kapilárovou elektródou.

Ešte výhodnejšia než dvojbyretová diferenčná titracia je titracia kapilárovou elektródou (2).

Princíp metódy spočíva v tom, že sa popri obyčajnej platinovej elektróde, ktorá sa zapína na kladný pól potenciometra, užije ako porovnávacía elektróda platínová, umiestená v sklenej T rúrke, ukončenej jem-

zatmelený. Na bočný otvor je upevnený kaučukový balónik (obr. 2). Pomocou neho sa z rúrky vytlača a nasáva titrovaná tekutina pred každým pridaním titračného činidla, čím je spôsobená diferencia v koncentráciách v okolí dvoch elektród a tým aj rozdiel v potenciáloch, ktoré sa navzájom odčítajú. V okolí ekvivalentného bodu, keď sa potenciál najviac mení, sú aj rozdiely potenciálov najväčšie, kým po jeho prekročení sa náhle zmenšujú a dosahujú prakticky rovnaké hodnoty.



Postup stanovenia.

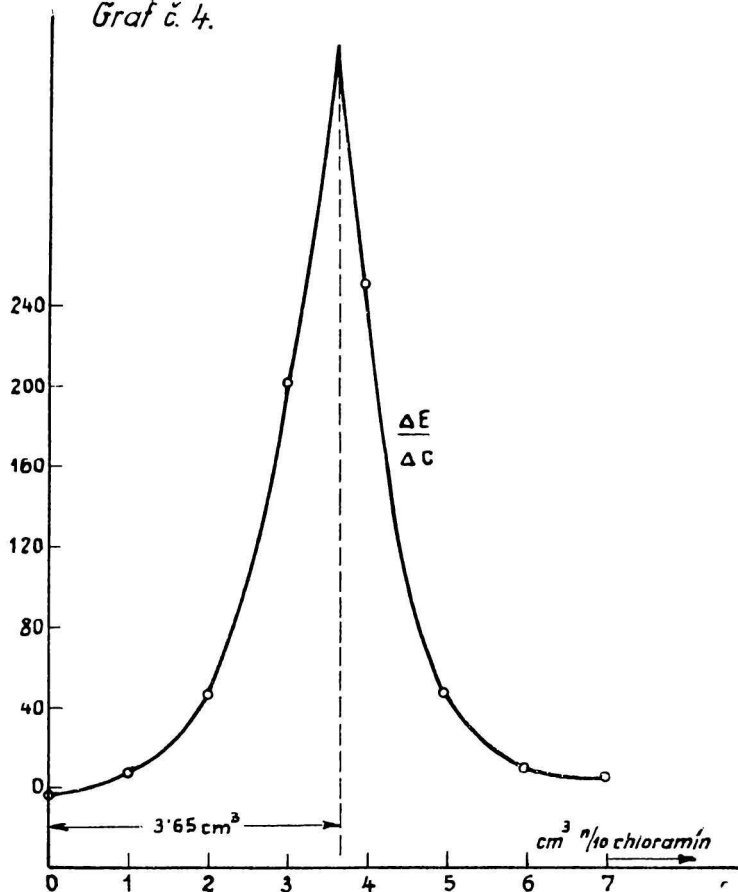
K 5 cm³ sulfitového výluhu (množstvo analyzovaného výluhu sa volí podľa približného množstva SO₂) sa pridá 50 cm³ destilovanej vody, do roztoku sa ponoria elektródy a spustí sa miešačka. Potom sa balónikom nasaje do kapilárovej elektródy toľko titrovacej tekutiny, aby v nej bol platinový kontakt ponorený. Odčíta sa ems, pripustí sa napr. 1 cm³ n/10 chlóraminu a znova sa odčíta. Potom sa pomocou balónika vymení tekutina v kapilárovej elektróde a pridá sa ďalší podiel titračného činidla. Tento postup sa opakuje pred každým odčítaním ems.

Ekvivalentný bod sa odčíta z krivky pomerne veľmi presne (graf č. 4). Pri tomto stanovení je veľmi dôležité, aby sa nezabudla vymeniť pred každým pridaním titračného činidla tekutina v kapilárovej elektróde. Porovnanie presnosti stanovenia s vizuálnou titráciou je v tabuľke číslo 3.

Tabuľka 3.

	cm ³ n/10 chlór. am.		Diferencia v cm ³ n/10 chlór. am.	% SO ₂ pri indik.		Diferencia v % SO ₂
	indik. KJ-škrob	diferenc. potenc.		KJ-škrob	diferenc. potenc.	
5 cm ³ roztok Na ₂ SO ₃	1,40	1,45	0,05	0,089	0,092	0,003
5 cm ³ roztok Na ₂ SO ₃	1,35	1,35	—	0,086	0,086	—
1 cm ³ sulfitový výluh č. 1.	0,70	0,66	0,04	0,224	0,211	0,013
1 cm ³ sulfitový výluh č. 3.	0,70	0,725	0,025	0,224	0,232	0,008

Graf č. 4.



Nakoniec treba ešte upozorniť, že faktory $n/10$ chlóraminu treba robiť tiež potenciometricky za dodržania rovnakého postupu užívaného pri stanoveniach.

L i t e r a t ú r a.

1. R. Borišek: Papír a celuloza: 9, 113, 1950 a Chem. zvesti: 4, 328, 1950.
2. Berl. Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. I. diel; Springer. 1931, str. 454.
3. O. Tomiček: Potenciometrická titrace, JČMF, 1941, str. 34.