

PŔOVODNÉ OZNÁMENIA

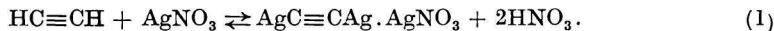
PRÍSPEVOK K STANOVENIU ACETYLÉNU

M. ŠINGLIAR, V. SMEJKAL

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Na stanovenie acetylénu bolo doteraz opísaných veľa metód [2—17]. Všetky sú založené na tvorbe nerozpustných acetylidov jednomocných kovov, ako napr. Ag, Cu, alebo dvojmocnej ortuti. Niektoré z nich stanovujú nadbytočné činidlo [4, 12], iné po odfiltrovaní acetylidu a po jeho rozpustení v minerálnych kyselinách stanovujú ekvivalentné množstvo kovu [2, 7, 8, 11, 15, 17], alebo stanovujú uvoľnený anión použitého činidla [3, 5, 9, 16]. Okrem týchto existujú ešte iné metódy, ktoré sú však založené na tom istom princípe.

Najrozšírenejšia metóda sa zakladá na reakcii acetylénu s dusičnanom strieborným. Vzniká pri tom komplexná zlúčenina acetylidu strieborného podľa rovnice



Metódu upravil Chavastelon [3], ktorý titroval uvoľnenú kyselinu dusičnú. Küspert [10] a neskoršie Willstätter a Maschmann [18] zistili, že ekvivalentný pomer medzi acetylénom a kyselinou dusičnou nie je vždy 1 : 2, ale že sa značne mení. Preto Ross a Trumbull [13] urobili podrobnejší prieskum podmienok reprodukovateľnosti výsledkov. Zistili, že koniec titrácie a tým aj správne množstvo kyseliny dusičnej sa môže stanoviť len vtedy, ak sa do vyzrážaného acetylidu pridá najprv malý nadbytok 0,1 N-KOH (ako indikátor nadbytku slúži šedá farba vylúčeného kysličníka strieborného) a potom sa nadbytok líhu titruje späť kyselinou solnou na metyloranž. Neskoršie túto otázku sledoval Novotný [12], ktorý aby sa vyhol obťažnému a nepresnému určeniu ekvivalentného bodu pri titrácii kyseliny dusičnej, stanovuje acetylén určením nespotrebovaného množstva dusičnanu strieborného. Sám však zistil, že komplex acetylidu je nestály a ľahko odštiepuje molekulu dusičnanu strieborného. Preto zrazeninu rýchlo filtroval a premýval alkoholom. Vo filtráte stanovoval obsah Ag⁺ titračne podľa Volharda.

Pri používaní tejto metódy na stanovenie acetylénu v zmesi s inými plynmi sme zistili, že reprodukovateľnosť metódy nie je celkom vyhovujúca. Komplex acetylidu už malými množstvami vody odštiepuje molekulu dusičnanu strieborného, čím sa ekvivalent činidla voči acetylénu mení v rozmedzí od 2 do 3. Preto sme sa snažili v našej práci nájsť také podmienky stanovenia, za ktorých by bola reprodukovateľnosť metódy dostačujúca.

Experimentálna časť

Prístroj: potenciometer značky Multoskop II, elektródy strieborná a nasýtená kalomelová, mostík s dusičnanom amónnym.

Roztoky: 0,1 N-AgNO₃, 0,1 N-HCl, 0,3 % roztok octanu sodného.

Príprava acetylénu

Acetylén sa pripravil z karbidu vápenatého, zbavil sa nečistôt v chlórnanovej a lúhovej práčke, ďalej prechádzal cez bublačku s koncentrovanou kyselinou sírovou a napokon cez vežu so silikagélom.

Príprava umelých vzoriek

Do 100 ml odmerky, opatrenej dvakrát vrátnou zátkou, dalo sa 80 ml acetónu p. a., vytemperovaného na 20 °C. Jedným otvorom v zátkke prechádzala trubička o priemere 3 mm, na konci zúžená a siahajúca pod hladinu acetónu; do druhého otvoru sa zasunula trubička tvaru U v strede guľovito rozšírená. V rozšírenej časti bolo aktívne uhlie. Prečistený acetylén sa absorboval v acetóne v množstve 0,2—0,5 g. Rozdiel váh pred absorpciou a po absorpcii udával množstvo rozpusteného acetylénu. Celá absorpcia trvala asi 7 minút. Potom sa absorpčná trubica vytiahla, opláchla acetónom a odmerka sa doplnila acetónom po značku. Z tohto roztoku sa do práce pipetovala alikvotná časť.

Pracovný postup

Do 400 ml kadičky sa napipetovalo 25 ml 0,1 N-AgNO₃. Do neho sa napipetovalo 5 ml roztoku acetylénu a 50 ml roztoku octanu sodného. Po 10 minútach sa nadbytočný dusičnan strieborný titroval potenciometricky 0,1 N-HCl. Potenciálový skok je v okolí 300 mV. Titráciu sme vedli tak, aby bola skončená za 2—3 minúty. Paralelne sa 25 ml 0,1 N-AgNO₃ titrovalo 0,1 N-HCl ako slepý pokus. Získané výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

mg C ₂ H ₂ prítomné	spotreba 0,1 N-HCl	mg C ₂ H ₂ nájsené	abs. chyba v mg	rel. chyba v %
9,13	7,05	9,17	+0,04	+0,4
9,13	7,15	9,30	+0,17	+1,8
9,13	6,95	9,04	-0,09	-1,0
9,59	7,45	9,69	+0,10	+1,0
9,59	7,35	9,56	-0,03	-0,3
9,60	7,40	9,68	+0,08	+0,8
9,60	7,35	9,56	-0,04	-0,4
12,19	9,35	12,16	-0,03	-0,3
12,19	9,35	12,16	-0,03	-0,3
24,20	18,65	24,26	+0,06	-0,6
			priemerná relatívna chyba je 0,7 %	

Diskusia

Účelom práce bolo upraviť reakčné prostredie tak, aby ekvivalentný pomer acetylénu a dusičnanu strieborného bol konštantný. Dosiahli sme to tým, že

titráciou kyselinou soľnou sa stitruje nielen nespotrebovaný dusičnan, ale aj dusičnan viazaný komplexne na acetylid. Ekvivalentný pomer acetylénu k dusičnanu striebornému je 1: 2 a teda 1 ml 0,1 N-AgNO₃ odpovedá 1,302 mg acetylénu. Pretože reakcia (I) je vratná, treba vzniknutú kyselinu dusičnú odstrániť, aby sa zamedzilo rozpúšťaniu acetylidu strieborného. Preto sme do reakčnej zmesi pridávali roztok octanu sodného, čím sme pH roztoku upravili na hodnotu 4—5. Pri tomto pH je rozpustnosť acetylidu podľa Babku [1] zanedbateľná.

Na kvantitatívne zreagovanie acetylénu s dusičnanom strieborným je nevyhnutné dodržať reakčnú dobu 10 minút. Pri kratšej dobe sú výsledky nízke.

Súhrn

V práci je opísaná nová úprava metódy na stanovenie acetylénu dusičnanom strieborným priamou potenciometrickou titráciou nespotrebovaného i komplexne viazaného dusičnanu strieborného kyselinou soľnou.

ЗАМЕТКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АЦЕТИЛЕНА

М. ШИНГЛИАР, В. СМЕЙКАЛ

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

В работе описано новое оформление метода для определения ацетилена азотнокислым серебром прямой потенциметрической титрацией не вошедшего в реакцию и связанного в комплексе азотнокислого серебра при помощи соляной кислоты.

Поступило в редакцию 20. IV. 1955

BEITRAG ZUR BESTIMMUNG VON AZETYLEN

M. ŠINGLIAR, V. SMEJKAL

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Durchführungsweise der Methode zur Bestimmung von Azetylen mittels Silbernitrat durch direkte potentiometrische Titration des nicht verbrauchten und komplex gebundenen Silbernitrats mit Salzsäure beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 20. IV. 1955

LITERATÚRA

1. Babko A. K., Grebeľskaja M. J., Ž. obšč. Chim. *1*, 66 (1952).
2. Bayley I., *A Pocket Book for Chemists*, London 1948, 444.
3. Chavastelon R., C. r. Acad. Sci. *48*, 129 (1897).
4. Classen A., *Ausgewählte Methoden der Anal. Chem. II*, Braunschweig 1901, 729.
5. Hanna I. G., Siggia S., Anal. Chem. *21*, 1469 (1949).
6. Hempel W., *Gasanalytische Methoden IV*, Braunschweig 1913, 208.
7. Ilosvay L., Ber. *32*, 2698 (1899).
8. Jacobs M. B., *Anal. Chem. of Ind. Poisons*, New York 1946, 233.
9. Jolson L. M., Stricevskij I. J., Bergelson A. B., Zavod. Lab. *5*, 932 (1936).
10. Küsspert F., Z. phys. chem. Unters. *17*, 292 (1904).
11. Meites L., Anal. Chem. *24*, 1618 (1952).
12. Novotný G. F., Collection *7*, 84 (1920).
13. Ross W. A., Trumbull L., J. am. chem. Soc. *41*, 939 (1920).
14. Shaw I., Fischer F., Anal. Chem. *20*, 533 (1948).
15. Tantranon K., Cunningham B. B., Anal. Chem. *25*, 194 (1953).
16. Vestin R., Ralf E., Acta chem. scand. *3*, 101 (1949).
17. Willstätter R., Maschmann E., Ber. *53*, 939 (1920).

Došlo do redakcie 20. IV. 1955