

Príspevok k sledovaniu stálosti kyseliny chloritej v prostredí minerálnych kyselín

P. KERÉNYI

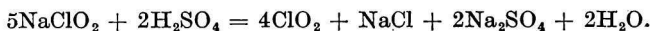
Chemické závody J. Dimitrova, n. p., Bratislava

Sledovala sa stálosť kyseliny chloritej v prostredí minerálnych kyselín so zameraním na prípravu kyslíčnika chloričitého rozkladom chloritanu sodného pre vodárenské účely. Reakčné podmienky sú veľmi zložité a rozklad neprebieha podľa rovníc opísaných v literatúre.

Kyslíčnik chloričitý na úpravu vody sa bežne pripravuje pôsobením chlórovej vody na roztok chloritanu sodného. Pre vodárne, ktoré nie sú vybavené chlórovacím zariadením, odporúča sa [1, 2] pripraviť kyslíčnik chloričitý rozkladom roztoku chloritanu sodného vo vode minerálnou kyselinou:



resp.



Rozklad musí byť kvantitatívny a rýchly, aby účinok ClO_2 nebol nepriaznivo ovplyvnený prítomnosťou nerozloženého NaClO_2 . Vo vodohospodárskej odbornej literatúre [1, 2] sa uvádza, že v prvom stupni sa vytvorí kyselina chloritá, ktorá sa v kyslom prostredí veľmi rýchlo rozloží. Pri použití väčšieho množstva kyseliny vzniká okrem ClO_2 aj chlór:



S iným priebehom rozkladu sa nepočíta.

Naproti tomu H. Taube a H. Dodgen [3] konštatovali veľmi nedokonalý rozklad NaClO_2 . Napríklad v zmesi obsahujúcej 98 g H_2SO_4 a 4,9 g NaClO_2 zistili aj po 90 minútach 32,9 % nerozloženého NaClO_2 . Vzniklo aj značné množstvo NaClO_3 . Pri použití kyseliny chlorovodíkovej bol rozklad lepší, nie však úplný. Chlorečnany boli takisto prítomné. Na základe toho predpokladajú, že ide o rozklad podľa rovnice



O nedostatočnej rýchlosti rozkladu HClO_2 v prostredí zriedenej kyseliny sírovej referoval už r. 1905 bez udania číselných hodnôt W. Bray [4].

S používaním kyslíčnika chloričitého na úpravu vody počítame aj u nás. S ohľadom na rozličné názory na možnosti jeho prípravy rozkladom NaClO_2 sme preto podrobne sledovali rozklad NaClO_2 kyselinou sírovou, resp. kyselinou chlorovodíkovou a tak sme posúdili reálnosť tohto spôsobu prípravy. Volili sme rôzne stechiometrické pomery a koncentrácie NaClO_2 a H_2SO_4 , resp. HCl .

Z veľkého počtu uskutočnených meraní uvádzame len výsledky získané za podmienok blízkyh navrhovaným spôsobom prípravy.

Experimentálna časť

Do roztoku NaClO_2 o zvolenej koncentrácii, obsahujúceho vždy 1000 mg látky, v bromážnych bankách sa pridali rôzne množstvá H_2SO_4 , resp. HCl tak, aby v časti vzoriek boli zachované stechiometrické podmienky podľa (A) a (B); v ďalších vzorkách bola kyselina v nadbytku. Po dôkladnom premiešaní sa zmes uložila na tmavé miesto pri teplote 20 ± 2 °C. Po uplynutí predpísaného času sa stanovil obsah NaClO_2 (resp. HClO_2), ClO_2 a Cl_2 podľa [5]. Koncentrácie NaClO_2 sa volili tak, aby sa najlepšie priblížili podmienkam prípravy ClO_2 vo vodárnach [2]. Výsledky uvedené v tab. 1 a 2 sú priemerom troch meraní.

Diskusia

Rýchlosť rozkladu NaClO_2 , resp. HClO_2 závisí od koncentrácie východiskových látok. Dobré sa to ukáže pri porovnaní výsledkov série 1 a 2 v obidvoch

Tabuľka 1
Priebeh rozkladu NaClO_2 v prostredí kyseliny sírovej

		Po uplynutí (hodnoty v mg)								
		15min.	30min.	1 hod.	2hod.	3hod.	5hod.	8hod.	16hod.	24hod.
1	NaClO_2	—	947,3	902,7	834,8	781,5	727,8	651,8	524,6	428,0
	ClO_2	—	20,3	40,2	69,6	81,2	94,4	133,8	150,5	182,2
	Cl_2	—	6,1	8,9	12,3	14,5	18,4	19,9	22,1	24,1
	„straty“ NaClO_2	—	10,0	20,7	40,6	72,7	98,7	118,2	217,3	266,3
2	NaClO_2	791,0	—	508,6	399,1	291,5	208,7	148,8	99,5	54,2
	ClO_2	60,7	—	181,5	216,8	253,4	283,5	301,4	331,2	345,7
	Cl_2	3,5	—	5,7	11,4	16,3	17,5	18,2	19,2	19,9
	„straty“ NaClO_2	118,6	—	233,4	281,3	327,0	365,8	398,8	406,4	431,5
3	NaClO_2	724,3	—	409,1	297,8	198,7	117,4	76,0	46,2	20,3
	ClO_2	73,3	—	203,4	257,1	298,0	326,7	339,0	348,3	354,4
	Cl_2	22,7	—	24,8	25,5	26,1	27,8	28,4	28,9	29,8
	„straty“ NaClO_2	119,5	—	246,9	292,7	335,1	383,8	397,3	411,0	428,5
4	NaClO_2	574,0	384,2	242,7	132,7	65,5	43,7	32,1	21,4	4,5
	ClO_2	113,2	159,8	269,7	328,0	353,2	354,9	362,3	366,1	371,8
	Cl_2	104,3	101,5	49,7	41,1	38,3	39,4	40,5	42,0	43,9
	„straty“ NaClO_2	8,3	173,1	283,9	323,0	374,4	376,2	378,8	381,0	385,0

Podmienky rozkladu: 1. 1000 mg NaClO_2 + 433 mg H_2SO_4 v 500 ml destilovanej vody
 2. 1000 mg NaClO_2 + 433 mg H_2SO_4 v 100 ml destilovanej vody
 3. 1000 mg NaClO_2 + 542 mg H_2SO_4 v 100 ml destilovanej vody
 4. 1000 mg NaClO_2 + 1315 mg H_2SO_4 v 100 ml destilovanej vody

Tabuľka 2
Priebeh rozkladu NaClO_2 v prostredí chlorovodíka

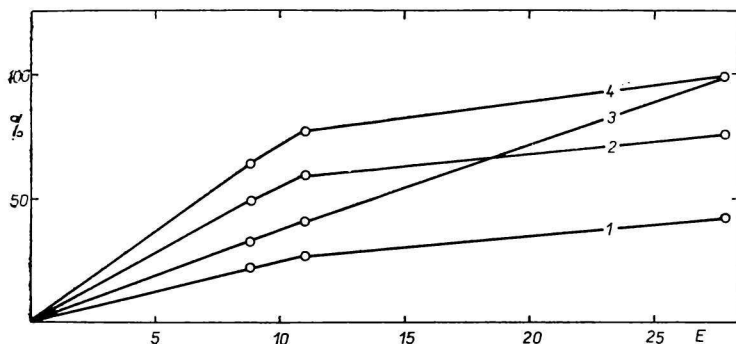
		Po uplynutí (hodnoty v mg)								
		15min.	30min.	1hod.	2hod.	3hod.	5hod.	8hod.	16hod.	24hod.
1	NaClO_2	—	924,7	858,3	750,5	682,4	641,2	548,8	380,7	315,2
	ClO_2	—	31,2	54,1	100,5	123,0	145,3	172,5	192,8	220,4
	Cl_2	—	13,2	28,0	42,6	49,0	46,1	41,3	38,7	33,7
	„straty“ NaClO_2	—	0	0	6,2	27,9	46,5	114,6	262,1	303,4
2	NaClO_2	666,7	466,9	366,1	241,3	121,7	4,5	4,1	3,5	2,3
	ClO_2	121,6	193,6	246,5	296,5	361,2	412,6	412,4	408,3	398,4
	Cl_2	44,4	48,3	35,5	32,6	22,1	14,2	12,3	9,6	7,1
	„straty“ NaClO_2	57,0	150,6	213,0	278,0	337,9	406,0	411,5	424,9	445,4
3	NaClO_2	587,6	441,5	230,5	110,8	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1
	ClO_2	148,6	223,6	290,4	350,0	411,7	410,2	407,2	398,2	387,6
	Cl_2	62,3	57,3	51,5	41,7	31,9	32,0	32,3	35,4	37,3
	„straty“ NaClO_2	54,2	112,6	248,9	313,9	365,5	367,4	370,4	375,8	384,0
4	NaClO_2	6,1	4,9	4,5	3,8	2,2	1,8	1,2	1,1	1,1
	ClO_2	495,2	489,4	493,1	490,2	486,3	456,1	432,4	399,8	372,4
	Cl_2	128,5	126,0	115,4	113,0	111,2	119,0	127,5	133,0	138,4
	„straty“ NaClO_2	2,1	17,5	40,0	51,2	62,1	83,6	93,9	124,1	146,6
Podmienky rozkladu: 1. 1000 mg NaClO_2 + 323 mg HCl v 500 ml destilovanej vody 2. 1000 mg NaClO_2 + 323 mg HCl v 100 ml destilovanej vody 3. 1000 mg NaClO_2 + 403 mg HCl v 100 ml destilovanej vody 4. 1000 mg NaClO_2 + 1000 mg HCl v 100 ml destilovanej vody										

tabuľkách. Rozklad prebieha v dostatočnej miere len pri použití nadbytku HCl , keď už po uplynutí 15 minút dosahuje 99,4 %. Za tých istých podmienok zostáva pri použití kyseliny sírovej po 15 minútach nerozložené 57,4 % NaClO_2 , resp. HClO_2 . Ak sa použije HCl a dodržia sa stechiometrické podmienky podľa (A) a (B), podobný rozklad sa dosahuje až po 3, resp. 5 hodinách, pri použití H_2SO_4 dokonca až po 24 hodinách.

Pritom je za použitia HCl rozklad NaClO_2 , ako aj jeho konverzia na ClO_2 podstatne priaznivejšia než pri použití H_2SO_4 (obr. 1, 2). Intenzívnejšiu tvorbu ClO_2 treba v tomto prípade pripísať uplatneniu reakcie



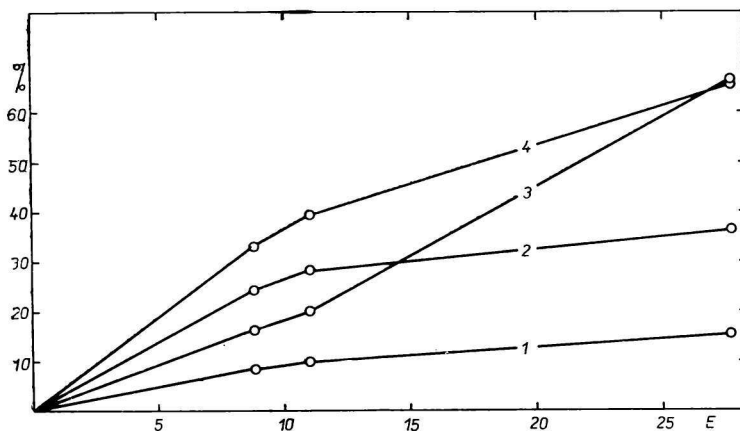
s nasledujúcim rozkladom NaClO_2 pôsobením HClO [3]. To má za následok zníženie tvorbu chlorečnanov, takže pri málo intenzívnom rozklade NaClO_2 (tab. 2, séria 1) spočiatku nedochádza k nijakej tvorbe chlorečnanov, resp. k nijakým „stratám“ NaClO_2 a aj pri použití nadbytku HCl je v porovnaní s H_2SO_4 tvorba chlorečnanov nižšia.



Obr. 1. Závislosť rozkladu chloritanu sodného od množstva použitej kyseliny.

E = miligramekvivalenty kyseliny na 1000 mg NaClO_2 .

1. pri 15 minútovom pôsobení H_2SO_4 ; 2. pri 1 hodinovom pôsobení H_2SO_4 ; 3. pri 15 minútovom pôsobení HCl ; 4. pri 1 hodinovom pôsobení HCl .



Obr. 2. Závislosť tvorby kysličníka chloričitého od množstva použitej kyseliny.

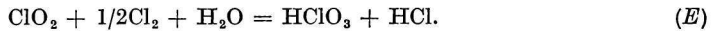
E = miligramekvivalenty kyseliny na 1000 mg NaClO_2 .

1. pri 15 minútovom pôsobení H_2SO_4 ; 2. pri 1 hodinovom pôsobení H_2SO_4 ; 3. pri 15 minútovom pôsobení HCl ; 4. pri 1 hodinovom pôsobení HCl .

V ostatných prípadoch bol súčet výťažku ClO_2 a Cl_2 vždy nižší, než zodpovedá nerozloženému podielu NaClO_2 . Rozdiel sme označili „straty“ NaClO_2 . Pritom tu ide len v malej miere o skutočné straty v dôsledku prchavosti, ale najmä o tvorbu chlorečnanov podľa (C). Ich prítomnosť sme pre nedostatok spoľahlivej analytickej metódy zisťovali len kvalitatívne. Pretože však s prítomnosťou iných zlúčenín chlóru okrem Cl_2 , NaClO , ClO_2 , NaClO_2 a NaClO_3 netreba počítať, môžeme tieto „straty“ v prevažnej miere považovať za konverziu na NaClO_3 . Ich pričínením sa aj pri 99,4 % rozklade NaClO_2 dosiahla najviac 88,5 % kon-

verzia na ClO_2 , t. j. oproti teoretickému výťažku 559,4 mg ClO_2 na 1000 mg NaClO_2 vzniklo len 495,2 mg.

Chlorečnany sa okrem toho tvoria vzájomnou reakciou výsledných látok [6]:

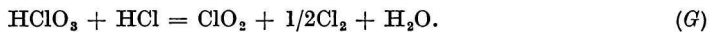


Tým môžeme vysvetliť, že v niektorých prípadoch (posledné tri série v tab. 2) po dosiahnutí optimálnej koncentrácie obsah ClO_2 postupne klesá. Pritom závislosť tvorby ClO_2 od času je okrem spomenutých prípadov vcelku veľmi pravidelná. Tvorba chlóru je naproti tomu menej pravidelná a pomerne malá. Je to pochopiteľné, pretože chlór veľmi živo reaguje s NaClO_2 . Najviac chlóru vzniká pri použití nadbytku HCl , keď je najväčšia aj tvorba ClO_2 a „straty“ NaClO_2 sú pomerne nízke.

Príčinou nerovnakej tvorby ClO_2 a Cl_2 v jednotlivých sériách, ako aj nerovnakého poklesu ich obsahu je možnosť uplatnenia ďalších reakcií, ktoré majú za následok vznik ClO_2 , resp. pokles jeho obsahu. Napríklad ClO_2 sa tvorí aj pôsobením chlorečnanov na NaClO_2 [4]:



resp. reakciou chlorečnanov s HCl :



Podľa presnejšie nedefinovaných podmienok [7] môže v obmedzenom rozsahu prebiehať reakcia (F) v opačnom smere.

Stúpanie obsahu chlorečnanov v závislosti od času je vcelku pravidelné, pričom najmenej ich vzniká za použitia nadbytku HCl .

Stechiometrický rozklad NaClO_2 podľa (A) a (B) nie je možné v nijakom prípade dosiahnuť. Rovnica (C) je bližšie k skutočným podmienkam, avšak pre možnosť uplatnenia rozličných vedľajších reakcií nemožno rozklad charakterizovať jednoznačne ani touto rovnicou.

Záver

Príprava kyslíčnika chlóričitého rozkladom chloritanu sodného minerálnymi kyselinami, ako sa odporúča vo vodohospodárskej literatúre, v nijakom prípade neprebíha stechiometricky podľa uvádzaných rovníc. V reakčnej zmesi zostáva mnoho nerozloženého NaClO_2 , resp. HClO_2 . Pri použití nadbytku HCl sa síce dosiahne rozklad, ale tvorba neúčinného chlorečnanu nepriaznivo ovplyvňuje ekonomiu prípravy. Prípravu ClO_2 týmto spôsobom nie je preto možné odporúčať. Zložité reakčné podmienky a vznik vedľajších produktov rozkladu by si vyžiadali osobitný výskum.

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХЛОРИСТОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

П. Керени

Химические заводы Ю. Димитрова, н. п., Братислава

Были уточнены сведения об устойчивости хлористой кислоты в среде минеральных кислот. В условиях, которые применяются при получении двуокиси хлора для нужд водопроводных станций, где разлагается хлорит калия серной или соляной кислотой, устойчивость хлористой кислоты сравнительно большая. Если применять хлористый водород в избытке, то разложение происходит быстрее, но, кроме двуокиси хлора и хлора, образуются еще хлораты, которые малодейственны при обработке воды. Реакция протекает в очень сложных условиях и требует дальнейших исследований.

Preložila T. Dillingerová

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG DER BESTÄNDIGKEIT DER CHLORIGEN SÄURE IN LÖSUNGEN VON MINERALSÄUREN

P. Kerényi

Chemische Werke G. Dimitroff, Nationalunternehmen, Bratislava

Es wurde die Beständigkeit der chlorigen Säure in Lösungen von Mineralsäuren untersucht. Unter den Bedingungen, die für die Herstellung von Chlordioxid für Wasseraufbereitungszwecke in den Wasserwerken empfohlen werden, u. zw. bei Zersetzung von Natriumchlorit durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, ist die Beständigkeit der chlorigen Säure relativ groß. Bei Anwendung eines Überschusses an Chlorwasserstoff verläuft die Zersetzung rascher; es entstehen jedoch außer Chlordioxid auch Chlorate, die bei der Wasseraufbereitung unwirksam sind.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Chojnacki A., *Gaz, Woda i Techn. Sanit.* **34**, 113 (1960).
2. *Natriumchlorit zur Trinkwasser-Behandlung.* Firemná literatúra, Degussa, NSR.
3. Taube H., Dodgen H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3330 (1949).
4. Bray W., *Z. phys. Chem.* **24/1**, 569 (1905).
5. Kerényi P., *Vodní hospodárství* **13**, 21 (1963).
6. Flis J. E., *Ž. prikl. chim.* **32**, 284 (1959).
7. Dodgen H., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2501 (1949).

Do redakcie došlo 10. 9. 1963
V revidovanej podobe 6. 6. 1964

Adresa autora:

*Inž. Peter Kerényi, C. Sc., Chemické závody J. Dimitrova, n. p., Bratislava, ulica
Februárového víťazstva.*