

PŮVODNÉ OZNÁMENIA

Potenciometrické stanovenie kyseliny sírovej a kyseliny mravčej vedľa seba v bezvodom prostredí

F. ONUŠKA

Chemko, n. p., Oddelenie technického rozvoja, Strážske

Pri aldolizácii formaldehydu s acetaldehydom konečnou fázou je Cannizzarova reakcia, ktorou z trimetylolacetaldehydu a molekuly formaldehydu vzniká pentaerytritol a kyselina mravčia. Kyselina mravčia však v alkalickom prostredí prechádza na mravčan. Kondenzácia sa zastaví kyselinou sírovou, ktorá pri pH 1,9 kvantitatívne uvoľní kyselinu mravčiu. V tomto roztoku je určitý nadbytok voľnej kyseliny sírovej.

Z preskúšaných metód [3—6] stanovenia kyseliny sírovej vedľa kyseliny mravčej za uvedených podmienok ani jedna metóda neposkytovala reprodukovateľné výsledky, pretože reakčný roztok obsahuje aj malé množstvo aldehydov, viacmocné alkoholy, hydroxykyseliny a cukry.

Viacerí autori [1, 2, 9—11] použili pri analytickom stanovení organických aj anorganických kyselín ako titračné činidlo v bezvodom prostredí hydroxyd tetraalkylamónny. Výhoda použitia hydroxydu tetrametylamónneho na titráciu kyseliny sírovej a kyseliny mravčej spočíva v tom, že v dimetylketóne a metyletylketóne vznikajú s kyselinou sírovou a kyselinou mravčou dobre rozpustné soli. Keďže je dimetylketón ľahšie dostupný v požadovanej čistote a výraznosť potenciálového skoku je vyhovujúca pri titrácii obidvoch kyselín, titračné stanovenia sa robili v dimetylketóne.

Pre samotnú kyselinu sírovú možno stanoviť obidva disociačné stupne. V prvom stupni je potenciálový skok 150 mV na 0,1 ml pridaného činidla. V prípade kyseliny mravčej je potenciálový skok 120 mV na 0,1 ml titračného činidla.

Experimentálna časť

Zariadenie

Jednotlivé stanovenia sa vykonali pomocou Multoskopu V. Indikačnou elektródou bola sklenená elektróda, referentnou nasýtená kalomelová elektróda. Roztok sa počas titrácie miešal pomocou miešadla magnetickou miešačkou. Titrovalo sa 0,1 N hydroxydom tetrametylamónnym, ktorý sa rozpustil v zmesi benzén—metanol (7 : 1) a pripravil sa podľa [1].

Chemikálie a roztoky

Benzén p. a. sa sušil molekulovým sitom a metanol sa odvodnil horčíkom a destiloval sa. *Acetón p. a.* bol bez kyslosti.

Kyselina sírová p. a. 96,52 %; koncentrácia sa stanovila vážkove podľa [12].

Kyselina mravčia p. a. 98,97 %; koncentrácia sa stanovila titračne na fenolftaleín podľa [12].

Činidlo sa dávkovovalo z automatickej mikrobyrety o objeme 5 ml. Od vzdušného kyslíčnika uhličitého a vlhkosti bolo chránené molekulovým sitom Calsit 5 A.

Pracovný postup

Do 250 ml titračnej nádoby sa odpipetuje 4 ml reakčného roztoku. Odmerným valcom sa prileje 40 ml dimetylketónu. Do roztoku sa vloží miešadielko a elektródy. Titračným činidlom je hydroxyd tetrametylamónny. Zmena EMS je indikovaná Multoskopom V. Titračné činidlo sa pridáva po 0,1 ml dávkach. Ekvivalentový bod možno zo získaných údajov vypočítať podľa [7] alebo aj inou metódou, napríklad [8].

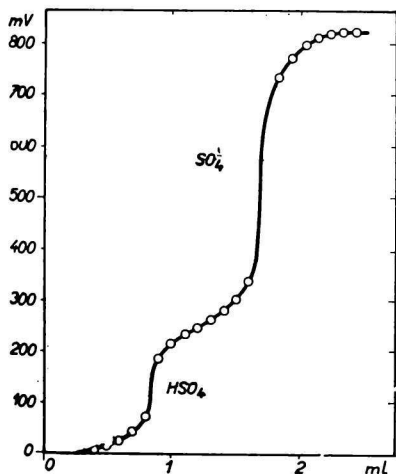
Výsledky a diskusia

Zmes kyseliny sírovej a kyseliny mravčej sa výhodne stanoví potenciometrickou titráciou v dimetylketóne s benzén—metanolovým roztokom hydroxydu tetrametylamónneho.

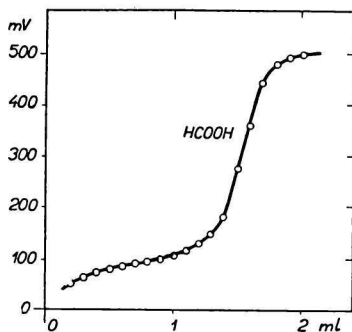
Na obr. 1 je znázornená potenciometrická titračná krivka kyseliny sírovej, ktorá v dimetylketóne má dva výrazné potenciálové skoky.

Na obr. 2 je titračná krivka kyseliny mravčej, ktorá samotná predstavuje takú silnú kyselinu ako kyselina sírová disociovaná do druhého stupňa.

Na titračnej krivke (obr. 3) zmesi kyseliny sírovej a kyseliny mravčej sú

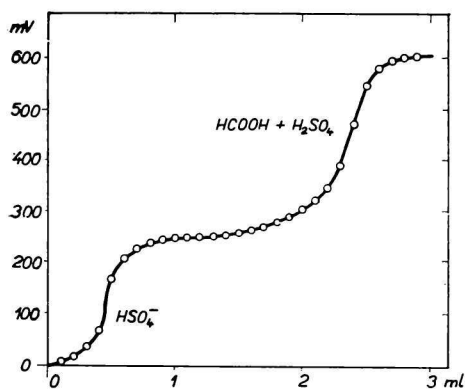


Obr. 1. Potenciometrická titračná krivka kyseliny sírovej.



Obr. 2. Potenciometrická titračná krivka kyseliny mravčej.

dva skoky. Prvý zodpovedá neutralizácii kyseliny sírovej do prvého stupňa podľa rovnice



Obr. 3. Potenciometrická titračná krivka kyseliny sírovej a kyseliny mravčej v prostredí dimetylketónu.

Druhý potenciálový skok zodpovedá súčtu kyseliny sírovej do druhého stupňa a kyseliny mravčej.

Výsledky získané touto metódou ukazujú, že metóda je presná a pohodlným jediným stanovením predstihuje ostatné metódy. Doba stanovenia je maximálne 10 minút. Presnosť metódy je zrejmá z tab. 1.

Ekvivalentový bod sa vypočítal podľa F. Fenwickovej [7]. Reakčné produkty sú dobre rozpustné a ani prítomnosť pentaerytritolu, ktorý sa z roztoku vylúči, ani prítomnosť vody nie je stanoveniu na závalu. Pri stanovení vy-

Tabuľka 1

Stanovenie kyseliny sírovej a kyseliny mravčej v navažovaných zmesiach

Vzor-ka	Návažok (g)		Analýzou zistené (g)		Relatívna chyba (%)	
	H ₂ SO ₄	HCOOH	H ₂ SO ₄	HCOOH	H ₂ SO ₄	HCOOH
1	0,0291	0,02320	0,0294	0,02330	+1,0	+0,5
2	0,0388	0,04602	0,0391	0,04610	+0,7	+0,2
3	0,0485	0,04142	0,0488	0,04171	+0,6	+0,7
4	0,0952	0,03682	0,0953	0,03704	+0,2	+0,6
5	0,1455	0,01862	0,1453	0,01877	-0,1	+0,8

Návažky sú prepočítané na 100 % kyselinu.

konanom priamo z pripravených štandardizovaných chemikálií v porovnaní so stanoveniami reakčných roztokov za dodržania pracovného postupu pri analýze nebolo badať pri titracii zmeny smernice potenciálových skokov. Zároveň výsledky analýz ukázali, že presnosť metódy predstavuje chybu menšiu než 1 % v prípade kyseliny sírovej v intervale koncentrácií od 10 mg do 150 mg a pri kyseliny mravčej od 10 mg do 100 mg.

Súhrn

Vypracovala sa analytická metóda na stanovenie kyseliny sírovej vedľa kyseliny mravčej za prítomnosti pentaerytritolu a vedľajších produktov kondenzácie aldehydov jedinou titráciou. Pracovalo sa v prostredí dimetylketónu. Ako titračné činidlo sa použil 0,1 N hydroxyd tetrametylamónny. Vhodná je vysokoohmová sklená elektróda a nasýtená kalomelová elektróda, pričom potenciálové skoky sú väčšie než 100 mV na 0,1 ml titračného činidla. Presnosť metódy predstavuje chybu menšiu než $\pm 1\%$.

СОВМЕСТНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ

Ф. Онушка

Хемко, н. п., Отдел технического развития, Стражске

Был разработан аналитический метод совместного определения серной и муравьиной кислот в присутствии пентаэритрита и побочных продуктов конденсации альдегидов единственной титрацией. Титрование проводится в среде диметилкетона с применением в качестве титровального раствора 0,1 N гидроокиси тетраметиламмония. Удобным является высокоомный стеклянный электрод и насыщенный каломельный электрод, причем скачки потенциалов выше 100 мВ на 0,1 мл рабочего титровального раствора. Точность метода больше чем $\pm 1\%$.

POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG DER SCHWEFELSÄURE UND AMEISENSÄURE NEBENEINANDER IN WASSERFREIEM MEDIUM

F. Onuška

Chemko, Nationalunternehmen, Abteilung für technische Entwicklung, Strážske

Es wurde eine analytische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure neben Ameisensäure in Gegenwart von Pentaerythrit und von Nebenprodukten der Kondensation der Aldehyde mittels einer einzigen Titration ausgearbeitet. Man arbeitet im Medium von Dimethylketon, und als Titrationsreagens verwendet man 0,1 N Tetramethylammoniumhydroxyd. Eine hochohmige Glaselektrode und eine gesättigte Kalomelektrode sind geeignet, wobei die Potentialsprünge grösser als 100 mV auf je 0,1 ml des Titrationsreagens sind. Die Genauigkeit dieser Methode wird durch einen Fehler, der kleiner als $\pm 1\%$ ist, dargestellt.

LITERATÚRA

1. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **30**, 1450 (1958).
2. Kreškov A. P., Bykova L. N., Kazarian N. A., *Ž. anal. chim.* **16**, 129 (1961).

3. Christensen B. E., Wymore H., Cheldelin V. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 413 (1938).
4. Visiagin N. I., *Bjull. Inst. Galurgii* **1939**, No 12, 3; *Chem. Abstr.* **34**, 6188 (1940).
5. Sierra F., Carpena O., *Anales univ. Murcia*, Španielsko 1948—1949, 288; *Chem. Abstr.* **44**, 4372 (1950).
6. Stamm H., *Angew. Chem.* **48**, 150 (1935).
7. Fenwick F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **4**, 144 (1932).
8. Hahn F. L., Weiler G., *Z. anal. Chem.* **69**, 417 (1926).
9. Kreškov A. P., *Ž. anal. chim.* **14**, 529 (1959).
10. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **27**, 1650 (1955).
11. Malmstadt H. V., Vassallo D. A., *Anal. Chem.* **31**, 206 (1959).
12. Tomíček O., *Kvantitativní analýsa*, 3. vydanie, 91, 148. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.

Do redakcie došlo 27. 3. 1962
V revidovanej podobe 9. 4. 1963

Adresa autora:

Inž. František Onuška, Chemko, n. p., Oddelenie technického rozvoja, Strážske.