

ry. Kniha má priekopnícky ráz, dáva krásne perspektívy do budúcnosti a umožňuje intenzívnejšiu a pokrokovejšiu výchovu odborného dorastu pre budovanie socializmu v našej vlasti.

Kolektív profesorov Štátnej priemyselnej školy chemickej v Banskej Štiavnici

POUŽITIE CHLÓRAMÍNU V ANALYTICKEJ CHÉMII*

B. N. AFANASJEV

Sodná soľ p-toluénsulfochlóramínu $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ktorá sa obvykle, i keď nie celkom správne nazýva chlóramín, nachádza v poslednom čase stále širšie upotrebenie v analytickej chémii ako oxydovadlo a v odmernej analýze ako činidlo. Jednako však chlóramín dosiaľ ostáva činidlom, ktoré je málo známe širokým kruhom chemikov.

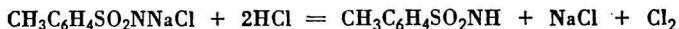
Účelom tohto článku je poskytnúť stručný prehľad literatúry, venovanej použitiu chlóramínu v analytickej chémii, pretože údaje v literatúre sa z tejto oblasti dosiaľ nesytematizovali.

Vlastnosti chlóramínu

Chlóramín v čistom stave predstavuje biele kryštalické doštičky s miernym zápachom, pripomínajúcim chlór, intenzívne horkej chuti. Technický produkt má obvykle slabo naružovastý alebo oranžový odtieň. Chlóramín sa rozpúšťa v 15 dieloch studenej vody a veľmi ľahko sa rozpúšťa v horúcej vode; pri laboratórnej teplote sa rozpúšťa v 25 dieloch 96%-ného etylalkoholu. Roztoky chlóramínu sú neutrálne na fenolfaleín a dávajú slabo alkalickú reakciu na lakmus; sú veľmi stále — chlóramín sa dá veľmi ľahko prekryštalovať z horúcej vody. Desatinonormálny (približne 1,5%-ný) roztok chlóramínu pri uchovávaní v tmavej fľaši so zabrušenou zátkou prakticky nemení svoj titer niekoľko mesiacov.

Pri sušení vo vákuu alebo na vodnom kúpeli chlóramín stráca svoju kryštalovú vodu, pričom sa tvar kryštálov nemení. Pri zahriatí na $175\text{--}180^\circ$ bezvodý chlóramín silne vybuchuje. Chlóramín podobne ako chlórnaný uvoľňuje účinkom koncentrovanej kyseliny soľnej jód z roztokov jodidu draselného a má silne bieliace vlastnosti — odfarbuje roztoky indiga, azofarbív atď.

Obsah aktívneho chlóru, ktorým sa, ako je známe, rozumie množstvo chlóru, uvoľňujúceho sa reakciou s kyselinou soľnou, je u chlóramínu 25% podľa rovnice:



(Skutočný obsah chlóru v chlóramíne je, pravda, iba polovičný.)

* Z časopisu *Uspechi chimii* 21, 69-73 (1952) preložil Peter Lebovič.

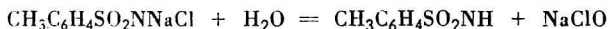
Chlóramín nepôsobí na železo, meď, mosadz, hliník, cín, email, smalt, drevo a kaučuk, ba ani na textilné vlákna. Nie je jedovatý, ale pritom je veľmi silným antiseptikom.

Napriek dosť početnému a rozmanitému použitiu chlóramínu v analytickej chémii, v priemysle a v medicíne dosiaľ niet v literatúre nijakých údajov o jeho normálnom redox potenciále, udávajúcim oblasť použitia chlóramínu ako oxydovadla.

V literatúre niet ani spoľahlivých údajov o mechanizme oxydácie chlóramínom.

Z toho dôvodu sme zmerali [1] normálne redox potenciály chlóramínu v kyslom (1N H₂SO₄) a v neutrálnom prostredí. Tieto hodnoty sa v kyslom prostredí rovnajú 1,52 V a v neutrálnom prostredí 0,90 V, čím je práve udaná možnosť použitia chlóramínu ako oxydovadla.

Navrhli sme [1] aj pravdepodobnú schému mechanizmu oxydácie chlóramínom. Podľa nášho názoru v kyslom prostredí uvoľňuje kyselina z chlóramínu voľnú kyselinu chlórnu, ktorá práve spôsobuje oxydáciu, hoci v neutrálnom prostredí neprebíha ani odštiepenie kyseliny chlórnej ani reakcia chlóramínu s vodou za uvoľnenia atómového kyslíka, ako sa mylne domnievali niektorí zahraniční autori, ale oxydácia prebieha podľa schémy:



a je vyvolaná iónmi chlórnanu.

V súvislosti s tým sa oxydačný ekvivalent chlóramínu zrejme rovná polovici jeho molekulovej váhy, t. j. $281,70 : 2 = 140,85 \text{ g}$.

Súčasne s obyčajným chlóramínom alebo s tzv. chlóramínom T, o ktorom budeme v našom článku neskôr hovoriť, začínajú v poslednom čase nachádzať stále širšie upotrebenie aj iné druhy chlóramínov; z nich príslušný derivát benzénu C₆H₅SO₂NNaCl · 3H₂O alebo tzv. chlóramín B je úplne rovnocenný [2] obyčajným chlóramínom T.

Dichlóramín T (CH₃C₆H₄SO₂NCl₂) alebo B (C₆H₅SO₂NCl₂), pantocát (HOOC · C₆H₄SO₂NCl₂) a mnohé iné chlóramíny, i keď majú analogické vlastnosti a vysoký obsah aktívneho chlóru [3], nemôžu byť využité v analytickej chémii, pretože sú vo vode a v zriedených kyselinách prakticky nerozpustné.

2. Použitie chlóramínu v kvalitatívnej analýze

V kvalitatívnej analýze sa chlóramín používa namiesto chlórovej vody a na množstvo farebných reakcií s rôznymi organickými látkami.

Použitie 5%-ného roztoku chlóramínu namiesto chlórovej vody na dôkaz brómu alebo jódu sa osvedčilo natoľko, že sa už oficiálne pre tento účel predpisuje v šiestom vydaní nemeckej farmakópey [4]. Ako je známe, chlórová voda sa vyznačuje malou stálosťou a pre analýzy ju treba vždy znova pripravovať, kým roztoky chlóramínu pri uchovávaní v tmavých fľašiach sú úplne stále.

Celkom uspokojivé výsledky dáva aj použitie chlórámínu v kyslom prostredí namiesto brómovej vody na oxydáciu slúčenín trojmocného chrómu na chróm šesťmocný v kvalitatívnej analýze.

Spolu s Uraľskou [5] sme objavili novú farebnú reakciu na ión bizmútu. Táto reakcia sa robí takto: Do slabo kyslého roztoku, v ktorom hľadáme stopy bizmútu, pridajú sa 1—2 kvapky metylčervene a potom sa pridáva po kvapkách roztok chlórámínu. Zpočiatku pozorujeme odfarbovanie roztoku a neskôr, ak je bizmút prítomný, objaví sa charakteristické fialové zafarbenie. Ostatné katióny IV. analytickej triedy podobnú reakciu nedávajú a dokazovaniu bizmútu neprekážajú. Minimálna koncentrácia, v ktorej sa bizmút dá touto reakciou ešte ľahko dokázať, je 1 : 10 000.

Roztoky chlórámínu sa môžu zvlášť úspešne použiť v organickej kvalitatívnej analýze. Veľmi dobré výsledky dostávame pri dôkaze acetónu alebo etylalkoholu reakciou na vznik jodoformu. Etylalkohol a acetón možno dokázať [6] v koncentráciách 1 : 10 000. Za tým účelom sa nechá účinkovať na 10 cm³ skúmanej tekutiny chlórámín (v množstve 1 g) a jodid draselný v alkalickom prostredí. Za prítomnosti etylalkoholu alebo acetónu rýchle vypadne charakteristická žltá srazenina jodoformu.

Ako ukázaly naše pokusy, roztok chlórámínu úplne vyhovuje na dôkaz chinínu tzv. t a l e o c h i n o v o u reakciou. Za tým účelom sa rozpustí asi 0,01 g skúmanej látky v 10 cm³ vody, obsahujúcej 2—3 kvapky zriedenej kyseliny sírovej, a pridá sa niekoľko kvapiek 5% -ného vodného roztoku chlórámínu a amóniaku. Za prítomnosti chinínu sa okamžite objaví jasné smaragdovozelené zafarbenie, ktoré po pridaní niekoľkých kvapiek roztoku červenovej krvnej soli prechádza do rýchle miznúceho červeného zafarbenia.

V organickej kvalitatívnej analýze sa môžu široko využiť aj iné farebné reakcie chlórámínu s najrozličnejšími organickými látkami. Tak Berthelot a Michel [7] navrhli použiť chlórámín na dokazovanie rozličných fenolov podľa vzniku ich charakteristických zafarbení. Napr. účinkom studeného nasýteného roztoku chlórámínu na roztok 10 cm³ dvojmocných fenolov dostávame tieto zafarbenia: s rezorcínom — zelené, ktoré postupne prechádza do žltá, s pyrokatechínom — ametystové, s hydrochinómom — červené, ktoré rýchle prechádza do hmeda. Tieto zafarbenia dobre pozorovať aj v koncentráciách 1 : 10 000 u rezorcínu, 1 : 50 000 u pyrokatechínu a 1 : 1 000 u hydrochinónu. Analogické údaje o farebných reakciách rôznych fenolov s chlórámínom uvádzajú R o j a h n a S t r u f f m a n n [8].

Ako ukázaly naše výskumy [9] α -naftoly a β -naftoly taktiež dávajú farebné reakcie s chlórámínom: α -naftol dáva fialové a β -naftol žlté zafarbenie, ktoré pri povarení prechádza na oranžovočervené zafarbenie, zafarbenia sa dajú dostatočne pozorovať pri koncentráciách 1 : 100 000. Táto reakcia sa môže využiť tak na kvalitatívne rozlíšenie α -naftolov a β -naftolov, ako aj na ich kolorimetrické stanovenie, ktoré sa uvádza nižšie.

Konečne niektorí bádatelia navrhujú použiť chlóramin na stanovenie akosti rôznych potravín [10], ako aj vín a iných liehových nápojov [11] alebo na rozlíšenie prírodných a syntetických ovocných esencií [12].

Použitie chlóraminu v kvantitatívnej analýze

Prvý návrh na použitie chlóraminu v kvantitatívnej analýze namiesto jódu a jodidu draselného [13] bol predložený ešte r. 1924.

Titrovanie desatinonormálnym roztokom chlóraminu na škrobový maz a jodid draselný ako indikátor môže sa s úspechom používať na kvantitatívne stanovenie rôznych anorganických látok.

No 11 [13, 14] opisuje stanovenie kysličníka siričitého vo vežovej a varnej kyseline, lúhoch a dymových plynch celulózo-papierenskej výroby. Tieto stanovenia daly veľmi dobré výsledky.

Rupp vypracoval metódu stanovenia antimónu [15] a cínu [16] titráciou desatinonormálnym roztokom chlóraminu v atmosfére kysličníka uhličitého za použitia niekoľkých cm^3 roztoku škrobového mazu a kryštálku jodidu draselného ako indikátora. Analogicky sa stanoví aj štvormocný cín po jeho predbežnej redukcii [17]. Výsledky získané touto metódou súhlasia s údajmi, získanými titráciou desatinonormálnym roztokom jódu s presnosťou do stotín dielkov cm^3 .

Československí chemici Tomiček a Sucharda [18] tiež odporúčajú chlóramin na titrovanie arzénu a antimónu. Usudzujú, že prostredie musí byť silne kyslé; najlepšie je prostredie kyseliny soľnej, pričom najvýhodnejšia koncentrácia kyseliny na stanovenie arzénu je 0,35—1,75 N, na stanovenie antimónu 1 N.

Komarovskij, Filonova a Korenman [19] použitím chlóraminu ako oxydovadla stanovili ferokyanidy a rodanidy, hydrochlorid hydrazínu a fosforanu vápenatý. Získali dobré výsledky v porovnaní s obvykle používanými jodometrickými metódami stanovenia týchto látok.

Spolu s Uralskou [20] sme vypracovali novú odmernú metódu stanovenia dvojmocného železa, založenú na jeho priamej titrácii chlóraminom, ktorá dáva celkom uspokojivé výsledky.

Konečne sa chlóramin môže použiť aj na potenciometrickú titráciu. Potenciometrickú titráciu arzénu, antimónu a cínu opisali napr. McMillan a Easton [21], taktiež Tomiček a Sucharda [18]; Fresno a Aguado [22] vypracovali potenciometrický spôsob stanovenia tália.

Použitie chlóraminu v kvantitatívnej organickej analýze je dosiaľ dosť obmedzené. Patrí sem predovšetkým spôsob stanovenia aldehydov, ktorý navrhli Carli a Airolti [23] pre formaldehyd. Metóda sa úspešne použila aj pre furfural [24].

Hinton a Makara [25] vypracovali chlóraminovú metódu presného stanovenia cukrov v mlieku a mliečnych produktoch, ktorá je modifikáciou ich dávnejšie navrhutej jodometrickej metódy.

K o m a r o v s k i j, F i l o n o v a a K o r e n m a n [19] navrhli použiť chlórámín na stanovenie sirouhlika. Pri tejto metóde sa navážka sirouhlika rozpustí v alkoholickom roztoku líhu draselného, pričom sirouhlik prechádza na xantogenát draselný, ktorý sa ďalej oxyduje desatinonormálnym roztokom chlórámínu.

Takto v kvantitatívnej organickej analýze chlórámín doteraz nedosiahol nijaké podstatné použitie a prakticky ho ešte nikto nepoužil na priamu titráciu organických látok. Práve bezprostredné použitie chlórámínu ako titračného činidla dáva možnosť uskutočnenia vhodnej, rýchlej a súčasne veľmi presnej metódy stanovenia organických látok, ktorá sa dá použiť pre najrozličnejšie druhy organických slúčenín.

Metódu, spočívajúcu na použití chlórámínu ako titračného činidla, nazývame „chlóraminometriou“.

V poslednom čase sme vypracovali [26] metódy chlóraminometrického stanovenia týchto látok: aldehydov a ketónov, glukózy, kyseliny mravenčej, šťaveľovej, malónovej a mliečnej, etylénglykolu, glycerínu, manitu, sirouhlika, xantogenátov a fenylhydrazínu. Tieto stanovenia sa vyznačujú jednoduchosťou a značnou presnosťou a v mnohých prípadoch aj inými prednosťami v porovnaní s jestvujúcimi metódami.

Pre svoju schopnosť poskytovať s rôznymi organickými látkami najrozmanitejšie a často veľmi intenzívne zafarbenia je chlórámín výborným činidlom pre kolorimetriu, ktoré sa môže použiť v mnohých prípadoch organickej analýzy.

Autor vypracoval [27, 28] kolorimetrickú metódu stanovenia niektorých jednotlivých fenolov a naftolov (pyrokatechínu, rezorcínu, hydrochinónu, pyrogalolu, floriglucínu, paraamidofenolu, orcínu, α -naftolu a β -naftolu), založenú na farebnej reakcii týchto látok s chlórámínom, ktorá sa vyznačuje mimoriadne jednoduchým prevedením, možnosťou prevedenia reakcie bez drahých alebo deficitných činidiel a dostatočnou presnosťou.

Chlórámín dáva farebné reakcie nielen s fenolmi, ale aj s inými organickými látkami, napr. s amínmi [8] a pravdepodobne ho bude možné použiť aj na kolorimetrické stanovenie týchto látok.

LITERATÚRA

1. A f a n a s j e v B. N., ŽFCh 22, 499 (1948).
2. A f a n a s j e v B. N., Zav. lab. 16, 1011 (1950).
3. N i k o l a j e v M. P., Učebnik farmakologii, Moskva 1948, 414.
4. *Deutsches Arzneibuch*, Berlin 1926.
5. A f a n a s j e v B. N., U r a ť s k a j a A. V., Zav. lab. 15 1177 (1949).
6. H e r z o g W., Oesterr. Chem. Z. 29, 26 (1926).
7. B e r t h e l o t A., M i c h e l M., Bull. sc. 26, 401 (1919).
8. R o j a h n C. A., S t r u f f m a n n F., Aph. Z. 41, 658 (1926).
9. A f a n a s j e v B. N., Farmacija, No 9—10, 29 (1940).
10. H o l l a t z A., Z. Untersuch. Lebensmittel 57, No 6 (1929).
11. M i e r m a i s t e r A., Z. Untersuch. Lebensmittel 59, No 2—3 (1930).
12. M i e r m a i s t e r A., Z. Untersuch. Lebensmittel 59, No 6 (1930).
13. N o l l A., Chem. Z. 48, 845 (1924).
14. N o l l A., Chem. Z. 64, 308 (1940).

15. Rupp E., Z. anal. Chem. 67, 411 (1926).
16. Rupp E., Z. anal. Chem. 73, 51 (1928).
17. Rupp E., Lewy F., Z. anal. Chem. 74, 1 (1928).
18. Tomiček O., Sucharda B., Časopis československého lékárnictví 11, 285, 305 (1931).
19. Komarovskij A. S., Filonova V. F., Korenman M. I., ŽPCh, 6, 742 (1933).
20. Afanasjev B. N., Uraľskaja A. V., Zav. lab. 15, 407 (1949).
21. McMillan A., Easton W., J. Soc. Chem. Ind 46, 472 (1927).
22. Del Fresno C., Aguado A., Ann. Soc. españ. fis. quim. 34, 818 (1936).
23. Carli B., Airolidi R., Ann. chim. applicata 27, 56 (1937).
24. Bionda G., Ann. chim. applicata 31, 31 (1941).
25. Hinton H. D., Macara, Analyst 49, 2 (1924).
26. Afanasjev B. N., Zav. lab. 15, 1271 (1949).
27. Afanasjev B. N., ŽPCh, 17, 335 (1944).
28. Afanasjev B. N., ŽPCh, No 7, 18 (1944).

NOVÁ METÓDA ROZPUŠŤANIA SÍRNIKOV NIKLU A KOBALTU*

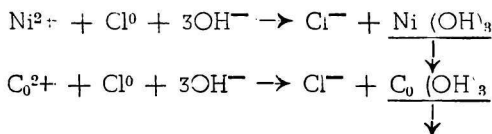
E. G. MALEJEVA

Ako je známe, sírniky kobaltu a niklu sú prakticky nerozpustné v zriedených kyselinách, ale sa dobre rozpúšťajú zahrievaním v koncentrovaných kyselinách, ako v kyseline dusičnej a v lúčavke kráľovskej, taktiež v zriedených kyselinách za prítomnosti peroxydu vodíka.

Často sa odporúča rozpúšťať sírniky kationov III. analytickej skupiny lúčavkou kráľovskou alebo horúcou kyselinou dusičnou. Tento spôsob má však celý rad nedostatkov.

Druhá metóda rozpúšťania sírnikov kobaltu a niklu v zriedených kyselinách za prítomnosti peroxydu vodíka, hoci nie je spojená s unikaním veľkého množstva škodlivo pôsobiacich plynov, spojená je tak ako aj v prvom prípade s nevyhnutnosťou odparovania roztoku (na odstránenie peroxydu vodíka).

Keď berieme do úvahy uvedené nedostatky obidvoch metód, pokladalo sa za účelné vypracovať metódu na rozpúšťanie sírnikov kobaltu a niklu, ktorá dovoľuje značne urýchliť analýzu, používajúc pritom celkom prístupné činidlá. Pri skúmaní tejto otázky sa zistilo, že sírniky kobaltu a niklu môžeme rozložiť chlórovou vodou. Chlórová voda v alkalickom prostredí oxyduje Cr^{+3} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} a Ni^{2+}



Zistilo sa, že chlórová voda (230 objemov Cl_2 v 100 g vody pri 20°) veľmi dobre rozpúšťa sírniky Ni a Co. Táto okolnosť dovoľuje

* Z časopisu Žurnal analit. chimii 6, 383-384 (1951) preložil J. Melcer z Katedry Analytickej chémie SVŠT.