

ROZPUSTNOST KYSLIČNÍKA SIRIČITÉHO VO VODNÝCH ROZTOKOCH AMONIAKU

R. DOMANSKÝ, F. RENDOS

Oddelenie dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Významné postavenie, ktoré v poslednom čase získava amóniumbisulfitový spôsob výroby buničiny v priemysle, prináša potrebu znalosti rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku za rôznych teplôt a tlakov. Zatiaľ čo rozpustnosť kysličníka siričitého vo vode je dobre známa a bola premeraná niekoľkými autormi [1], o rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku existuje veľmi málo údajov. Jediná práca, ktorá sa týmto problémom zaoberá, je práca D. E. Marrinera a R. P. Whitneya [2].

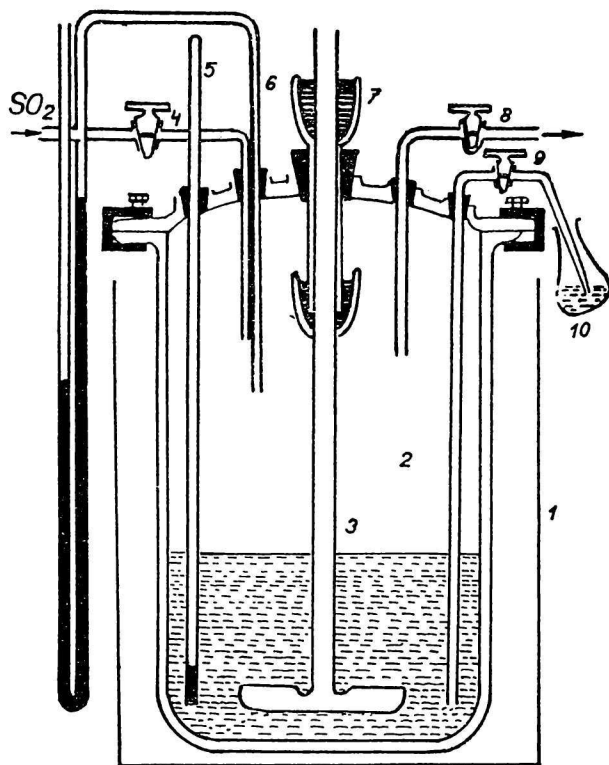
Pokusné zariadenie, ktoré uvedení autori používali pri stanovení rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku, umožňovalo sytenie týchto roztokov zmesami kysličníka siričitého a dusíka. Zmesi týchto dvoch plynov sa pripravovali kontinuálne odvádzaním najčistejších plynov do zásobníkov. Prv než sa obidva plyny zmiešali, prechádzali prietokomermi, ktoré potom udávali pomerné množstvá obidvoch plynov vo vznikajúcej zmesi. Táto zmes sa vytemperovala na pokusnú teplotu a zavádzala sa do sýtiatej nádobky, odkiaľ nespotrebované plyny vychádzali cez vodný uzáver do voľného priestoru. Toto prebublávanie trvalo pri každom pokuse asi 1 hodinu. Potom sa vzorky tekutiny odobrali do evakuovaných baniek, vážili sa a nakoniec sa jodometricky stanovoval kysličník siričitý, ktorý v nich bol prítomný.

Nevýhoda uvedeného spôsobu spočíva v tom, že sa parciálny tlak kysličníka siričitého nad roztokom nemeria, ale sa vypočítava z pomerného zloženia dusíka a kysličníka siričitého, pričom treba pre kysličník siričitý korigovať skutočný stav na stav ideálneho plynu. Pri vlastnej práci potom niet žiadneho ukazovateľa, podľa ktorého by bolo možné usúdiť, či roztok je už plynom nasýtený alebo nie. Preto sme sa rozhodli vypracovať iný spôsob stanovenia rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku, pri ktorom by sa priamo meral parciálny tlak kysličníka siričitého nad roztokom.

Experimentálna časť

Pokusné zariadenie

Rozpustnosť SO_2 sme merali v aparátúre znázornenej na obr. 1. Zariadenie pozostávalo z nádoby, ktorá obsahovala skúmaný roztok a bola umiestená v ultratermostate. Nádoba



Obr. 1. Zariadenie na stanovenie rozpustnosti SO_2 vo vodnom roztoku NH_3 .

1. termostát, 2. nádoba pre rozpúšťanie SO_2 , 3. miešadlo, 4. prívod SO_2 , 5. teplomer,
6. manometer, 7. tesniaca vazelína, 8. odsávanie SO_2 , 9. odoberanie vzorky.

bola opatrená ortuťovým manometrom, teplomerom, trubičkou pre prívod kyslíčnika siričitého, trubičkou pre odvod plynu a trubičkou pre odoberanie vzoriek. Rozpúšťanie sa podporovalo intenzívnym miešaním, ktoré obstarávalo upravené KPG miešadlo. Predbežnými pokusmi sme totiž zistili, že KPG miešadlo, ktoré bolo opatrené dostatočnou vrstvou mazacej vazelíny, bolo schopné veľmi dobre udržiavať vysoké vákuum v nádobe za súčasného otáčania.

Pracovný postup

Základnou podmienkou správnosti merania bolo dokonalé odstránenie vzduchu z aparátúry. Toto sme uskutočňovali tak, že sme nádobu pred každým pokusom striedavo asi 10 krát naplnili SO_2 až do tlaku nepatrne vyššieho, než bol atmosferický tlak, a vodnou

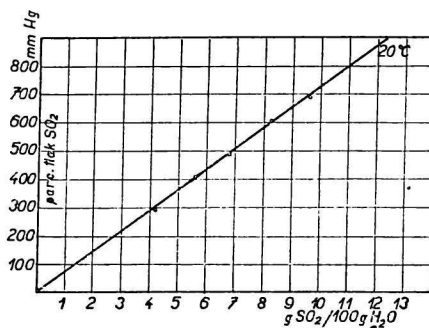
vývevou plyn v nádobe sme zasa vyčerpali až do dosiahnutia vysokého podtlaku. Dosiahnutie rozpúšťacej rovnováhy sme sledovali podľa údajov manometra, ktorého hladina ortuti sa pri dosiahnutí rovnováhy ustálila. Vzorky roztoku sme odoberali tým spôsobom, že po odčítaní ustáleného tlaku kysličníka siričitého sme do nádoby pumpovali vzduch, až kým sme nedosiahli mierny pretlak, čím sa však parciálny tlak SO_2 v nádobe nezmenil. Otvorením kohúta odberovej trubičky vytekal roztok z nádoby. Koniec odberovej trubičky bol pretiahnutý v kapiláru. Prvý podiel vytekajúceho roztoku sme vypustili stranou, čím sme vylúčili chyby, ktoré by nastali, keby sa do odobranej vzorky dostali zvyšky roztoku, ktoré zostali v trubičke z predchádzajúceho odoberania vzorky. Potom sme špičku kapiláry odberovej trubičky opatrne ponorili do roztoku 4 N-NaOH, ktorý sme vopred zvážili, a otvorením kohúta sme napustili asi 2—3 g roztoku. Po napustení sme nádobku s 4 N-NaOH ihneď uzavreli zábrusovou zátkou a vážením sme stanovili presnú váhu odobranej vzorky. Množstvo roztoku 4 N-NaOH, ktoré sme pre zachytenie odoberaných vzoriek používali, bolo približne vždy asi 10 g.

Analytické stanovenie kysličníka siričitého

Kysličník siričitý prítomný v odoberaných vzorkách sme stanovovali jodometricky. Pôvodne sme postupovali tak, že sme vzorku zriedili na 200 ml, odpipetovali alikvotný podiel do nadbytočného roztoku jódu o známej normalite a titrovali nadbytok jódu roztokom 0,1 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Neskoršie sme sa pridržovali postupu, ktorý odporúča Treadwell [3], a titrovali sme odmerané množstvo okysleného roztoku jódu o známej normalite zriedeným roztokom, ktorý obsahoval určovaný SO_2 , pravda, vo forme siričitanu. Získané výsledky boli úplne reprodukovateľné.

Výsledky

Prv než sme prišli k vlastnému meraniu rozpustnosti kysličníka siričitého v roztokoch amoniaku, preskúšali sme zariadenie meraním rozpustnosti kysličníka siričitého v destilovanej vode (obr. 2). Z grafu je zrejmé, že podľa

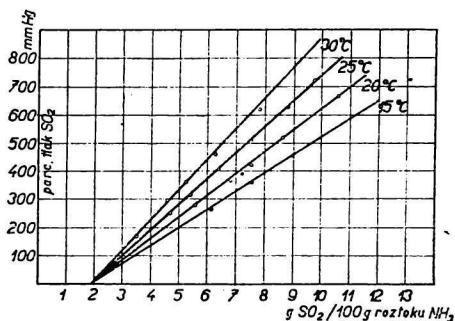


Obr. 2. Rozpustnosť SO_2 vo vode pri teplote 20 °C.

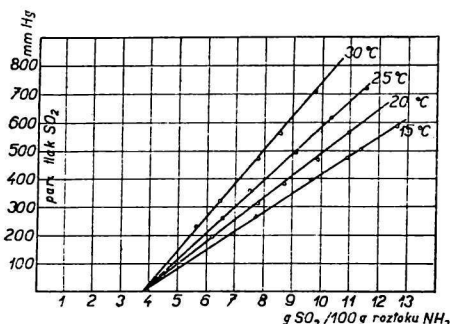
našich meraní rozpustnosť SO_2 vo vode pri parciálnom tlaku 760 mm Hg a teplote 20 °C je 10,55 g SO_2 na 100 g H_2O . Táto hodnota veľmi dobre súhlasí s hodnotou Hudsonovou (1925), a to 10,64 g SO_2 na 100 g H_2O [4]. Treba pripo-

menúť, že v literatúre sa vyskytujú hodnoty rozpustnosti SO_2 v H_2O značne rozdielne. Napríklad často sa uvádza hodnota Schönfeldova (1855) 11,29 g SO_2 /100 g H_2O pri teplote 20°C a celkovom tlaku 760 mm Hg. Naproti tomu H. Remy [5] uvádza hodnotu 10,5 g/100 g H_2O pri 20°C a 760 mm Hg.

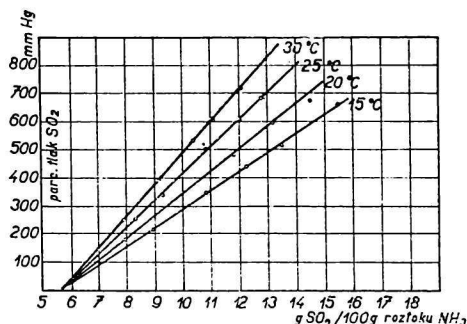
Pri našich pokusoch stanovili sme rozpustnosť SO_2 v 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % a 2,0 %-nom roztoku amoniaku pri teplotách 15°C , 20°C , 25°C a 30°C . Výsledky sú znázornené na obr. 3—6. Z grafov je zrejmé, že pri rozpúšťaní



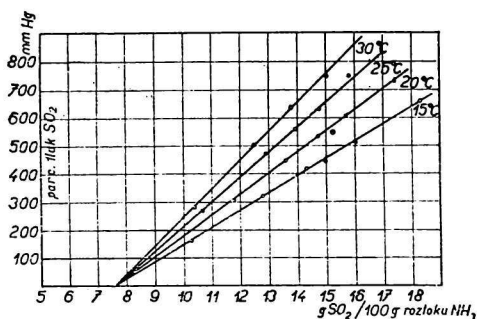
Obr. 3. Rozpustnosť SO_2 v 0,5 % vodnom roztoku NH_3 .



Obr. 4. Rozpustnosť SO_2 v 1,0 % vodnom roztoku NH_3 .



Obr. 5. Rozpustnosť SO_2 v 1,5 % vodnom roztoku NH_3 .



Obr. 6. Rozpustnosť SO_2 v 2,0 % vodnom roztoku NH_3 .

SO_2 v roztoku amoniaku treba rozlišovať medzi SO_2 viazaným vo forme kyslého siričitanu amónneho a medzi SO_2 voľným. Závislosť medzi koncentráciou voľného kyslíčnika siričitého a jeho parciálnym tlakom sa riadi Henryho zákonom. Priesečník medzi priamkou rozpustnosti a osou úsečky udáva koncentráciu viazaného SO_2 .

Je zaujímavé porovnať rozpustnosť SO_2 v zriedených roztokoch amoniaku s rozpustnosťou v čistej vode. Tab. 1—4 uvádza toto porovnanie pri parciálnom tlaku SO_2 600 mm Hg a teplotách 15°C , 20°C , 25°C a 30°C .

Tabuľka 1 (15 °C)

	Koncentrácia NH ₃				
	0 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
Celkový SO ₂ v g/100 g H ₂ O	10,3	11,20	12,80	14,65	17,90
Viazaný SO ₂	—	1,90	3,80	5,70	7,60
Voľný SO ₂	10,3	9,30	9,05	8,95	10,3

Tabuľka 2 (20 °C)

	Koncentrácia NH ₃				
	0 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
Celkový SO ₂ v g/100 g H ₂ O	8,50	9,70	11,55	13,20	15,65
Viazaný SO ₂	—	1,90	3,80	5,70	7,60
Voľný SO ₂	8,50	7,80	7,75	7,50	8,05

Tabuľka 3 (25 °C)

	Koncentrácia NH ₃				
	0 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
Celkový SO ₂ v g/100 g H ₂ O	7,5	8,5	10,25	11,95	14,40
Viazaný SO ₂	—	1,90	3,80	5,70	7,60
Voľný SO ₂	7,5	6,60	6,45	6,25	6,75

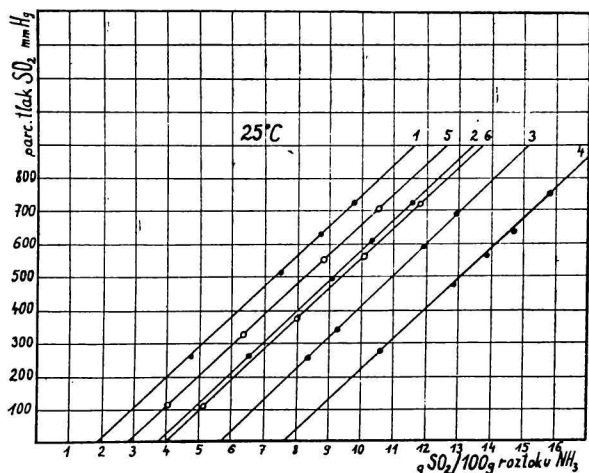
Tabuľka 4 (30 °C)

	Koncentrácia NH ₃				
	0 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
Celkový SO ₂ v g/100 g H ₂ O	6,1	7,50	8,90	11,05	13,50
Viazaný SO ₂	—	1,90	3,80	5,70	7,60
Voľný SO ₂	6,1	5,60	5,10	5,35	5,90

Z tabuliek vidieť, že celková rozpustnosť SO₂ vo vodných roztokoch amoniaku je vyššia než v čistej vode. Toto zvýšenie rozpustnosti je však spôsobené výlučne zvýšeným obsahom viazaného kysličníka siričitého. Koncentrácia voľného SO₂ javí pri prechode od čistej vody k zriedenému (0,5 %-nému) roztoku NH₃ prudký pokles. Je to dôsledok všeobecného javu, ktorý označujeme ako vysolovací efekt. Nie je však bez zaujímavosti, že pri zvyšovaní

koncentrácie amoniaku koncentrácia voľného SO_2 klesá k minimu a ďalej potom javí nový vzostup. Minimum koncentrácie voľného SO_2 leží pri koncentráciách NH_3 1,0—1,5 %, pričom sa javí posun k nižšej hranici pri stúpajúcej teplote.

Správnosť našich meraní a úvah si môžeme overiť tým spôsobom, že preniesieme do jedného grafu výsledky získané pri rovnakej teplote. V prípade, že platí Henryho zákon, dostaneme na grafe niekoľko rovnobežných priamok, z ktorých každá znázorňuje rozpustnosť SO_2 vo vodnom roztoku amoniaku o určitej koncentrácii. Toto overenie pre teplotu 25 °C je znázornené na obr. 7 a ako vidieť, dokazuje platnosť Henryho zákona pre naše hodnoty.



Obr. 7. Rozpustnosť SO_2 vo vodných roztokoch amoniaku pri teplote 25 °C. Priamky 1, 2, 3 a 4 znázorňujú naše hodnoty, priamky 5 a 6 hodnoty D. E. Marrinera a R. P. Whitneya [2].

Ak chceme záverom porovnať výsledky svojich meraní s výsledkami, ktoré získali D. E. Marriner a R. P. Whitney [2], treba sa obmedziť na tie prípady, kde koncentrácia a teplota pri obidvoch spôsoboch meraní bola tá istá. Táto podmienka je splnená práve pre teplotu 25 °C. Pre porovnanie sú na obr. 7 uvedené aj hodnoty merania priamky rozpustnosti nájdené uvedenými autormi. Pri porovnaní sklonov týchto priamok s našimi priamkami javí sa dokonalý súhlas. Zatiaľ čo americkí autori sledovali rozpustnosť SO_2 maximálne pri koncentrácii amoniaku asi 1 % a pri teplote 25 °C, rozšírili sme merania až ku koncentrácii amoniaku 2 % a teplote 30 °C.

Metodika nášho postupu merania rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku je jednoduchšia a vylučuje potrebu merania presného množstva prebublávajúceho plynu, ktoré zaiste je zdrojom ťažkosti a nepresnosti metódy D. E. Marrinera a R. P. Whitneya [2].

Súhrn

Bolo zostrojené zariadenie na stanovenie rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku a bola zmeraná rozpustnosť SO_2 v 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % a 2,0 %-nom roztoku amoniaku pri teplotách 15 °C, 20 °C, 25 °C a 30 °C. Z meraní vyplynulo, že po prevedení amoniaku na kyslý siričitán amónny rozpúšťanie voľného kysličníka siričitého sa riadi zákonom Henryho. Pri porovnaní rozpustnosti kysličníka siričitého vo vode a vo vodných roztokoch amoniaku sa ukázalo, že rozpustnosť voľného SO_2 v zriedených roztokoch kyslého siričitánu amónneho je menšia než jeho rozpustnosť vo vode. So stúpajúcou koncentráciou siričitánu amónneho klesá rozpustnosť k minimu a ďalším zvýšením koncentrácie sa znovu zvyšuje.

РАСТВОРИМОСТЬ ДВУОКИСИ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АММИАКА

Р. ДОМАНСКИ, Ф. РЕНДОШ

Отделение дерева, целлюлозы и искусственных волокон Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Был сконструирован аппарат predetermined для измерения растворимости двуокиси серы в водных растворах аммиака и была измерена растворимость этой двуокиси в 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % и 2,0 % растворах аммиака при температурах 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C. Из этих измерений следует, что при превращении аммиака в гидросульфит аммония, растворение свободной двуокиси серы подчиняется закону Генри. При сопоставлении растворимости двуокиси серы в водных растворах аммиака показалось, что растворимость свободной двуокиси серы в разбавленных растворах гидросульфита аммония меньше, чем его растворимость в воде. С возрастающей концентрацией сульфита аммония эта растворимость падает к минимуму и при дальнейшем повышении этой концентрации снова повышается.

Поступило в редакцию 17. 10. 1956 г.

LÖSLICHKEIT VON SCHWEFELDIOXYD IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON AMMONIAK

R. DOMANSKÝ, F. RENDOŠ

Abteilung für Holz, Zellulose und Kunstfasern des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine Vorrichtung zur Bestimmung der Löslichkeit von Schwefeldioxyd in wässrigen Lösungen von Ammoniak konstruiert und die Löslichkeit dieses Dioxyds in 0,5 %-, 1,0 %-, 1,5 %- und 2,0 %-iger Ammoniaklösung bei Temperaturen 15 °C, 20 °C, 25 °C und 30 °C gemessen. Aus diesen Messungen ergab sich, dass sich nach der Überführung des Ammoniaks in saures Ammoniumsulfid die Löslichkeit des freien Schwefel-

dioxyds nach dem Henryschen Gesetz richtet. Beim Vergleich der Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Wasser und in wässrigen Ammoniaklösungen zeigte es sich, dass die Löslichkeit freien Schwefeldioxyds in verdünnten Lösungen sauren Ammoniumsulfits kleiner ist, als seine Löslichkeit in Wasser. Mit steigender Konzentration an Ammoniumsulfid sinkt die Löslichkeit von Schwefeldioxyd auf ein Minimum und bei weiterer Erhöhung dieser Konzentration erhöht sie sich wiederum.

In die Redaktion eingelangt den 17. 10. 1956

LITERATÚRA

1. Seidell A., *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, New York 1940, 1457. —
2. Marriner D. E., Whitney R. P., *Paper Trade J.* 126, Tappi Section 252 (1948). —
3. Treadwell F. P., *Lehrbuch der analytischen Chemie II*, Wien 1941, 597. —
4. Hodgman Ch. D., *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland 1948, 1397. —
5. Remy H., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Leipzig 1954, 633.

Došlo do redakcie 17. 10. 1956