

STANOVENIE POLYSULFIDICKEJ SÍRY V ROZTOKOCH POLYSULFIDOV BÁRYA A URČENIE ZÁVISLOSTI TVORBY MAXIMÁLNEHO MNOŽSTVA POLYSULFIDICKEJ SÍRY OD ČASU

GEJZA BLÖCKINGER

Katedra chémie Vysokej školy pedagogickej v Bratislave

Hoci sa polysulfidy používajú ako účinná ochrana proti hubám a hmyzu viac než 40 rokov, doteraz nebol objasnený problém, ktorá zložka a v akej forme je účinná. Najväčší dôraz sa kladie na prítomnosť polysulfidickej síry v roztoku.

Stanovenie polysulfidickej síry v obchodných produktoch, ktoré prichádzali na trh pod názvami *BTS*, *Solbar*, *Polybaryt* a pod., robilo od začiatku veľké ťažkosti. V odbornej literatúre možno nájsť len niekoľko prác, ktoré sa zaoberajú analýzou polysulfidov [1]. Tieto staršie metódy nedávajú dobré, reprodukovateľné výsledky. Vo výskume analytickej problematiky polysulfidickej síry najviac čerpáme z práce E. Schuleka a E. Körösa [2], ktorí sa venovali najmä stanoveniu sulfidickej síry v prítomnosti polysulfidov a tiosulfátov. E. Schulek [3] sa zaoberal touto problematikou už dávnejšie.

Pri starých metódach ide v princípe:

1. o viazanie polysulfidickej síry s KCN na KSCN,
2. o odstránenie sulfidickej síry v prostredí H_3BO_3 vytlačením vzniknutého H_2S varom. KSCN s brómovou vodou tvorí BrCN, ktorý z roztoku KJ vytlačí v ekvivalentnom množstve jód, a ten sa stanoví tiosíranom.

Nedostatky týchto starých metód:

1. pri menšom množstve KCN sa nadbytočná polysulfidická síra vylúči bez tvorby KSCN,
2. pri nadbytku sa KCN rozkladá kyselinou boritou a vzniknutý HCN alebo nerozložený KCN s brómovou vodou tvorí BrCN, ktorý tak isto skresľuje výsledok kvantitatívneho stanovenia polysulfidickej síry. Preto neboli výsledky analýz starými metódami ani pri najstarostlivejšej práci reprodukovateľné.
3. Sporná je aj doba varu a intenzita varenia, čo sa prejaví v spotrebe tiosíranu. Podľa starej metódy HCN sa odstraňoval varením po dobu 8—12 minút. Je však otázne, či bol odstránený úplne, aby nezväčšil množstvo BrCN, ktoré má byť úmerné práve len množstvu polysulfidickej síry. Opačne zasa, ak roztok varíme dlho a silne, HCN sa síce kvantitatívne vypudí, avšak i KSCN sa rozkladá, v dôsledku čoho sa zníži aj množstvo BrCN a teda i výsledok polysulfidickej síry.

Teoretická časť novej metódy

Nový spôsob stanovenia polysulfidickej síry odstraňuje závažné nedostatky starej metódy takto:

1. Vzniknutý HCN sa z nadbytočného KCN kvantitatívne odstraňuje formaldehydom [4].
2. Zabraňuje sa rozkladu KSCN znížením intenzity a skrátením času varenia.
3. Zistil sa optimálny čas pre tvorbu maximálneho množstva polysulfidickej síry.

Jednotlivé fázy analytického stanovenia polysulfidickej síry vyjadrujú rovnice:

1. $4\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{KCN} + \text{BaS}_5 = \text{BaB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{KSCN} + 5\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{KSCN} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BrCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBr} + 6\text{HBr}$
3. $\text{BrCN} + 2\text{KJ} = \text{J}_2 + \text{KCN} + \text{KBr}$
4. $\text{HCN} + \text{Br}_2 = \text{BrCN} + \text{HBr}$
5. $10\text{CH}_2\text{O} + 4\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOK}$ [4]

Experimentálna časť

Príprava roztoku polysulfidov

Z tuhej zhomogenizovanej látky navážime na analytických váhach presne asi 1 g do 100 ml odmernej banky. Doplníme po značku prevarenou destilovanou vodou a dôkladne pretrepeme. Paralelnú analýzu treba vykonať za rovnakú dobu, lebo sa v roztoku úmerne s časom tvorí stále viac polysulfidickej síry. Keď vzorku nemožno zhomogenizovať, zväžime celé množstvo a na každý 1 g látky pridáme 100 g destilovanej vody.

Činidlá

- 10 % roztok KCN,
- 5 % roztok formaldehydu,
- nasýtená brómová voda,
- 5 % roztok fenolu,
- tuhý KJ,
- 0,1 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Pracovný postup — nová metóda

Do 250 ml odmernej banky dáme 100 ml destilovanej vody a pridáme 2 g kyseliny boritej. Varíme 2—3 minúty, pričom sa kyselina rozpustí a vzduch sa vypudí. Potom odstavíme kahan, aby teplota klesla pod teplotu bodu varu. Zo zábrusovej fľašky pipetou opatrenou gumovým balónikom pridáme 1,5 ml 10 % kyanidu draselného a hneď potom 5 ml skúšaného roztoku polybarytu. Povaríme 5 minút, banku odstavíme a ešte za horúca pridáme 3 ml 5 % formaldehydu, pretrepeme a necháme stáť 5 minút. Ochladíme na teplotu miestnosti a pridáme 40 ml nasýtenej brómovej vody. Banku uzavrieme zábrusovou zátkou a necháme stáť 10 minút. Potom pridáme 5 ml 5 % roztoku fenolu a dôkladne pre-

trepeme, aby sa pary brómu úplne odstránili. Napokon pridáme 1 g tuhého KJ, necháme reagovať 15 minút v zazátkovanej banke a vylúčený jód titrujeme 0,1 N-Na₂S₂O₃ na škrobový maz.

1 ml 0,1 N-Na₂S₂O₃ odpovedá 0,0016 g polysulfidickej síry.

Tabelárne porovnanie výsledkov dosiahnutých starou a novou metódou

Analýzy vykonané pôvodnou metódou E. Schuleka pri tej istej vzorke, pri tom istom návažku BaS_x, pri rovnakých množstvách chemikálií, pri rovnakej intenzite a dobe varenia vykazujú kolísavé výsledky (tab. 1).

Tabuľka 1

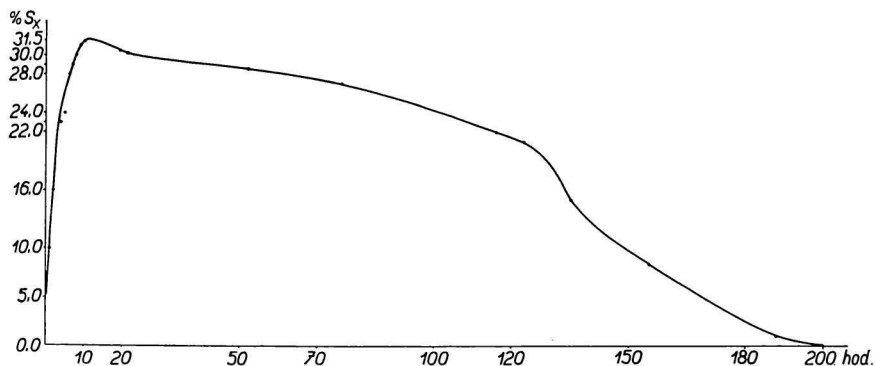
Návažok BaS _x (g)	Kyselina boritá (g)	KCN (10 %) (ml)	0,1 N-Na ₂ S ₂ O ₃ f = 1,0170 (ml)	S _x (%)
a) 0,1070	2	1,5	7,74	11,57
b) 0,1070	2	1,5	10,30	15,40
c) 0,1070	2	1,5	13,66	20,42

Porovnanie výsledkov paralelne vykonaných analýz s formaldehydom a bez formaldehydu pri rovnakých podmienkach. Veľké výkyvy zapríčiňuje neodstránený KCN, naproti tomu za použitia formaldehydu rozdiely sú v medziach pozorovacích chýb (tab. 2).

Tabuľka 2

Návažok (g)	Kyselina boritá (g)	KCN (ml)	Formalde- hyd 5 % (ml)	0,1 N- Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	S _x (%)	Čas (hod.)
a) 0,0501	2	1,5	3	9,48	30,52	21,00
b) 0,0501	2	1,5	3	9,40	30,26	21,00
c) 0,0501	2	1,5	—	15,09	48,58	21,00
d) 0,0501	2	1,5	—	18,25	58,75	21,00
a) 0,0501	2	1,5	3	6,90	22,21	116,00
b) 0,0501	2	1,5	3	6,78	21,83	116,00
c) 0,0501	2	1,5	—	15,85	51,02	116,00
d) 0,0501	2	1,5	—	17,60	56,66	116,00
a) 0,0501	2	1,5	3	4,57	14,71	135,00
b) 0,0501	2	1,5	3	4,70	15,13	135,00
c) 0,0501	2	1,5	—	14,02	45,13	135,00
d) 0,0501	2	1,5	—	11,36	36,57	135,00

Vznik maximálneho množstva polysulfidickej síry v závislosti od času a celý priebeh vzniku a zániku polysulfidickej síry znázorňuje obr. 1.



Obr. 1. Grafické znázornenie závislosti tvorby polysulfidickej síry od času.

Tabuľka 3

Porovnanie výsledkov analýz rozličných vzoriek a rôznych návažkov pri rovnakých podmienkach

Vzor-ka	Návažok (g)	Kyselina boritá (g)	KCN 10 % (ml)	Formaldehyd 5 % (ml)	0,1 N-Na ₂ S ₂ O ₃ f = 1,0080 (ml)	S _x (%)	Čas (hod.)
1	a) 0,0500	2	1,5	3	9,70	31,29	10,00
	b) 0,0600	2	1,5	3	11,60	31,18	10,00
	c) 0,0700	2	1,5	3	13,55	31,22	10,00
	d) 0,0800	2	1,5	3	15,40	31,05	10,00
2	a) 0,0500	2	1,5	3	8,65	27,90	10,00
	b) 0,0600	2	1,5	3	10,35	27,83	10,00
	c) 0,0700	2	1,5	3	12,15	28,00	10,00
	d) 0,0800	2	1,5	3	14,00	28,22	10,00

Súhrn

Vypracovala sa metóda na kvantitatívne stanovenie polysulfidickej síry v roztokoch polysulfidov bárya. Okrem presnosti v medziach pozorovacích chýb a ľahkej uskutočniteľnosti sa táto metóda vyznačuje tým, že odstráni neistotu vo výsledkoch, ktoré vzniknú vplyvom nedostatku alebo nadbytku pridaného KCN na viazanie polysulfidickej síry, ako aj vplyvom doby a intenzity varenia. Použitím formaldehydu sa odstráni nebezpečný vplyv kyanovodíka na pracovníkov.

Uvedená metóda okrem obsahu polysulfidickej síry jednoznačne ukázala, že polysulfidická síra sa tvorí vo vodnom prostredí zo zmesi sírnika bárnateho

a síry v závislosti od času. Maximálne množstvo polysulfidickej síry vznikne po 8—10 hodinách. Približne sa udržiava na maximálnej hodnote 20 hodín, t. j. ešte asi 10 hodín po dosiahnutí maxima. Potom veľmi pomaly postupne klesá a po 200 hodinách sa polysulfidická síra úplne stráca.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСУЛФИДНОЙ СЕРЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИСУЛФИДОВ БАРИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТВОРБЫ МАКСИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА ПОЛИСУЛФИДНОЙ СЕРЫ НА ВРЕМЕНИ

ГЕЙЗА БЛЭКИНГЕР

Кафедра химии Высшей педагогической школы в Братиславе

Выводы

Был проработан метод количественного определения полисульфидной серы в растворах полисульфидов бария. Кроме точности в пределах допускаемых погрешностей и легкого проведения этот метод является знаменательным тем, что устраняется неуверенность в полученных результатах, которая проявляется влиянием недостатка или избытка KCN на связывание полисульфидной серы, далее влиянием времени и интенсивности кипячения. Применением формальдегида устраняется опасное влияние цианистого водорода на рабочую среду.

Этот метод, кроме содержания полисульфидной серы, однозначно показывает, что полисульфидная сера возникает в водной среде из смеси сернистого бария и серы в зависимости от времени. Максимум полисульфидной серы получается после 8—10 часов. На максимальной величине удерживается приблизительно 20 часов, т. е. еще примерно 10 часов по достижении максимума. Постепенно очень медленно уменьшается с после 200 часов полисульфидная сера совершенно исчезает.

Поступило в редакцию 18. 5. 1959 г.

BESTIMMUNG DES POLYSULFIDISCHEN SCHWEFELS IN LÖSUNGEN VON BARIUMPOLYSULFIDEN UND ERMITTLUNG DER ABHÄNGIGKEIT DER BILDUNG EINER MAXIMALEN MENGE POLYSULFIDISCHEN SCHWEFELS VON DER ZEIT

GEJZA BLÖCKINGER

Lehrstuhl für Chemie an der Pädagogischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Der Autor hat eine Methode der quantitativen Bestimmung polysulfidischen Schwefels in Lösungen von Polysulfiden des Bariums ausgearbeitet. Ausser durch die Genauigkeit in den Grenzen der Beobachtungsfehler und durch die leichte Ausführbarkeit zeichnet sich diese Methode dadurch aus, dass sie die Unsicherheit in den Ergebnissen beseitigt, welche durch den Einfluss eines Mangels oder eines Überschusses des zugesetzten KCN

auf die Bindung des polysulfidischen Schwefels, ferner durch den Einfluss der Zeit und der Intensität des Kochens entsteht. Durch Verwendung von Formaldehyd wird der gefährliche Einfluss von Cyanwasserstoff auf das Arbeitspersonal ausgeschaltet.

Ausser der Bestimmung des Gehaltes an polysulfidischem Schwefel zeigte diese Methode eindeutig, dass sich der polysulfidische Schwefel im wässrigen Medium aus einem Gemisch von Bariumsulfid und Schwefel in Abhängigkeit von der Zeit bildet. Das Maximum des polysulfidischen Schwefels stellt sich nach 8—10 Stunden ein. Es hält sich auf dem Maximumwerte annähernd 20 Stunden, d. h. noch etwa 10 Stunden nach Erreichung des Maximums. Dann tritt ein sehr langsamer Rückgang des polysulfidischen Schwefels ein, welcher nach 200 Stunden vollständig verloren geht.

In die Redaktion eingelangt den 18. 5. 1959

LITERATÚRA

1. Classen, *Analytische Chemie II*, 273. — 2. Schulek E., Körös E., Magyar kém. folyóirat 56, 421—426 (1950). — 3. Schulek E., Z. anal. Chem. 65, 352 (1925). — 4. Beilstein I, 4. Aufl., 558.

Do redakcie došlo 18. 5. 1959

Adresa autora:

Gejza Blöckinger, odborný asistent Katedry chémie Vysokej školy pedagogickej, Bratislava, Kalinčáková 4.