

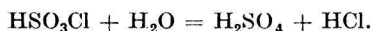
## ANALÝZA CHLÓRSULFÓNOVEJ KYSELINY PRIAMYM STANOVENÍM OBSAHU MONOHYDRÁTU ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

R. NÁDVORNÍK, V. BÁTORA  
*Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave*

Kyselina chlórsulfónová ako technický produkt nepredstavuje jednotnú látku. Obsahuje kyselinu sírovú — monohydrát (5—7%), sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (asi 1%), pyrosulfurylchlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$  a podľa toho, ako vedieme reakciu pri výrobe kyseliny chlórsulfónovej, voľný chlorovodík (1—1,5%) alebo voľný kyslíčnik sírový.

Monohydrát vzniká v kyseline chlórsulfónovej ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ) niekoľkými spôsobmi:

Rozkladom kyseliny chlórsulfónovej vzdušnou vlhkosťou:



Pokusmi sa dokázalo, že opakovanou destiláciou kyseliny chlórsulfónovej vzniká okrem sulfurylchloridu monohydrát:



Ku tomuto rozkladu dochádza aj katalytickým pôsobením kovov, ako sú selén, arzén, meď, ortuť atď. [1].

Pri tvorbe pyrosulfurylchloridu vzniká aj monohydrát:



Pyrosulfurylchlorid sa tvorí pri výrobe kyseliny chlórsulfónovej za príliš vysokej reakčnej teploty, keď bolo nedostatočné chladenie, takže teplota vybehne až na  $140^\circ \text{C}$ , čo je spojené so súčasným unikaním značného množstva chlorovodíka, uvoľneného rozkladom kyseliny chlórsulfónovej [2].

Tvorba voľného chlorovodíka nastáva týmito opísanými rozkladnými reakciami. Okrem toho sa chlorovodík tvorí najmä vtedy, ak výrobu kyseliny chlórsulfónovej vedieme v nadbytku chlorovodíka. Jeho rozpustnosť v  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  je maximálne 1—1,5%.

Voľný kyslíčnik sírový vzniká pri nedostatku  $\text{HCl}$  v reakcii. Súčasná existencia voľného  $\text{SO}_3$  a voľného  $\text{HCl}$  je vylúčená.

## Analytika kyseliny chlórsulfónovej

Na kontrolu obsahu  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  sa dosiaľ používalo odmerné stanovenie podľa Weissenbergera a Zodera, ktorí stanovujú najprv acidimetricky celkovú aciditu na metyloranž ako indikátor a nakoniec stanovujú obsah chloridov podľa Mohra alebo Volharda.

Tí istí autori vypracovali aj destilačnú analýzu, ktorú robili za normálneho tlaku, pričom oddelene zachycovali jednotlivé frakcie destilátu. Frakciu, zachytenú v tepelnom intervale od  $154\text{--}156^\circ\text{C}$  do kalibrovaného valca, chráneného pred vzdušnou vlhkosťou, pokladali za čistú kyselinu chlórsulfónovú. Odchýlky od gravimetrického stanovenia sa pohybovaly v prípustných medziach  $\pm 0,4\%$ .

Mayr uvádza podobný spôsob destilačnej analýzy. Rozdiel je v tom, že tento ju robí v prúde  $\text{CO}_2$ . Frakcie zachytáva tiež oddelene. Frakciu  $142\text{--}153^\circ\text{C}$  považoval za čistú  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Navážka na destiláciu bola 100 g a každá z frakcií sa oddelene odmerne stanovovala.

Odmerné stanovenie chloridov podľa Weissenbergerovho tvrdenia nie je presné, pretože pomer medzi odmerným stanovením chloridov Volhardovou metódou a gravimetrickým stanovením je 1,027, teda väčší ako 1.

V porovnaní s Mohrovou metódou je tento pomer až 1,049. Z toho vyplýva, že odmerným spôsobom získané výsledky sú od gravimetrických vyššie až o 2%, počítané na kyselinu chlórsulfónovú [3].

Tabuľka 1

B. č.	metyloranž			metylčerveň			
	%HCl	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	% $\text{HSO}_3\text{Cl}$	% $\text{HSO}_3\text{Cl}$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	%HCl	diferenc. %
1.	3,84	9,74	86,4	91,13	6,48	2,39	+4,73
2.	4,00	10,07	85,94	91,18	6,49	2,33	+5,24
3.	3,25	8,98	87,76	91,9	6,1	1,97	+2,14
4.	3,75	9,69	86,56	94,37	4,3	1,33	+7,81
5.	3,08	8,00	88,92	92,71	5,38	1,91	+3,79
6.	3,3	9,14	87,56	91,27	6,58	2,15	+3,71
7.	2,93	8,32	88,75	94,76	4,19	1,05	+6,01

Dôležitým zdrojom chýb je aj voľba indikátora pri odmernom stanovení kyseliny chlórsulfónovej. Výsledky odmerného stanovenia celkovej acidity na metyloranž a na metylčerveň sa od seba značne odlišujú, čo má za následok vysoký rozdiel v %  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Dokázalo sa to radom paralelných stanovení, ktoré sa robily takto:

Navážené množstvo  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  sa po rozložení určitým množstvom vody doplnilo na objem 500 ml a z tohto sa po premiešaní a ustálení pipetovaly

alíkvotné podiely po 100 ml. Stanovenie sa robilo s 0,2 n NaOH, raz za použitia metyloranže ako indikátora, druhý raz metylčervene. Chloridy sa stanovily titráciou s 0,1 n AgNO<sub>3</sub> na K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ako indikátor. Výpočty sa robily podľa Lungeho — Berla a podľa F. W. Lauera [4].

Výsledky jednotlivých titrácií sú shrnuté v tab. 1.

Z tabuľky vyplýva, že spotreba NaOH za použitia metylčervene je väčšia o 0,1 až 0,25 ml ako za použitia metyloranže. Podľa výpočtu každá desatina ml znamená 3,19% HSO<sub>3</sub>Cl.

Určítymi chybami sú zafaržené aj opísané destilačné metódy. Pri Weissenbergerovej-Zoderovej metóde je to priame odčítanie nadestilovanej kyseliny HSO<sub>3</sub>Cl a pri Mayrovej frakčná destilácia a konečná titrácia jednotlivých frakcií. Experimentálne sa zistilo, že pri destilácii za normálneho tlaku nastáva rozklad HSO<sub>3</sub>Cl, tvorba určitého množstva SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a monohydrátu, čím sa výsledky stávajú vyššie o vzniknutý sulfurylchlorid a monohydrát. Navážka je 100 g!

Autormi vypracovaná metóda spočíva v priamom stanovení monohydrátu, pričom je rozklad kyseliny chlórsulfónovej vylúčený použitím sniženej tlaku pri destilácii, čím sa snižuje bod varu kyseliny chlórsulfónovej.

### Postup analýzy

Príprava základnej kyseliny chlórsulfónovej.

Pre počiatkové pokusy sa základná kyselina chlórsulfónová pripravovala s presným obsahom monohydrátu, bez sulfurylchloridu a voľného HCl.

Technická HSO<sub>3</sub>Cl sa najprv predestilovala za normálnych podmienok, aby sa zbavila monohydrátu. Destilát obsahoval okrem HSO<sub>3</sub>Cl aj sulfurylchlorid a stopy HCl. Vákuovou destiláciou sa pri ca 1 mm Hg a 20—25° C odstránil sulfurylchlorid i HCl. Pred destiláciou sa do kyseliny vhodilo niekoľko kúskov šamotových úlomkov, ktoré boli vyvarené v kyselinách a nakoniec vyžihané. Vákuum sa udržiavalo 15—20 minút. Za vákua sa kyselina obohacuje voľným SO<sub>3</sub>, ktorý sa tvorí v tomto prípade disociačným štiepením kyseliny na SO<sub>3</sub> a HCl [5].

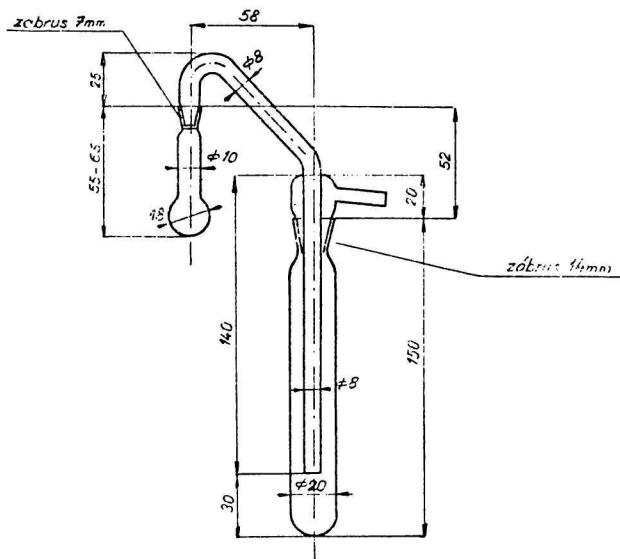
Do takto získaného destilátu sa potom vháňal suchý HCl tak dlho, až teplota, ktorá zpočiatku začala stúpať v dôsledku exotermného zafarbenia reakcie medzi SO<sub>3</sub> a HCl (SO<sub>3</sub> + HCl = HSO<sub>3</sub>Cl + 14,4 KJcal), začala klesať. Nadbytočný HCl sa potom vyhánal prefukovaním suchým vzduchom. Takto bola pripravená 100 %-ná HSO<sub>3</sub>Cl.

Do takto získanej kyseliny sa pridalo určité známe množstvo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> známej koncentrácie. Obsah monohydrátu sa ešte gravimetricky kontroloval.

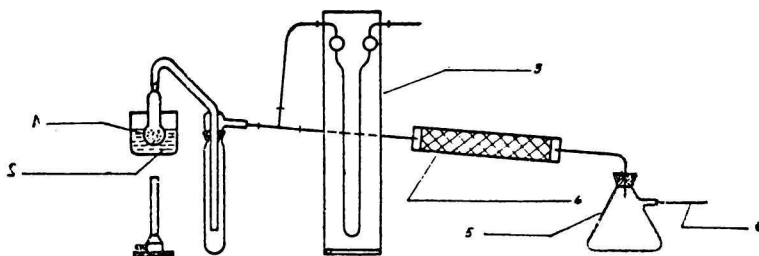
Z výsledku týchto pokusov sa vypracovala nová metóda stanovenia kyseliny chlórsulfónovej v technickom produkte.

## Aparatúra

Destiluje sa na aparatúre opatrenej zábrusmi (obr. 1), ktorá pozostáva z destilačnej banky obsahu 2—3 ml, prestupníka opatreného zábrusom a siahajúceho takmer ku dnu záchytnej valcovitej banky pre destilát, zo sušiackej rúrky, poistnej nádoby a vákuometra.



Obr. 1.



Obr. 2. 1. piesok. 2. glycerínový kúpeľ. 3. vákuometer. 4.  $\text{CaCl}_2$  sušiaci rúrka. 5. poistka. 6. k výveve.

### Postup navažovania $\text{HSO}_3\text{Cl}$ a priebeh destilácie

Do destilačnej banky sa lievikom vsype kyselinami prevarený a vyžihnaný sklársky piesok, neobsahujúci železo, zrnitosti asi 1—1,5 mm. Piesok sa nasype do výšky asi 2 mm od začiatku hrdla destilačnej banky. Banka sa presne odváži.

Do malej, zo sklenej rúrky vyfúknutej banky a na jednom konci zúženej v kapiláru sa nasaje analyzovaná  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Kapilára sa potom vsunie asi 1 mm pod povrch hladiny piesku v destilačnej banke a kyselina sa vytlačí miernym plameňom. Destilačná banka sa dobre zazátkuje zabrúsenou zátkou a zväži sa. Kyseliny chlórsulfónovej sa navažuje iba tolko, aby bol piesok nasiaknutý. Nad pieskom nesmie vzniknúť hladina  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , aby priebehom destilácie nenastalo strhovanie kvapiek kyseliny chlórsulfónovej s monohydrátom. Navážky sa majú pohybovať medzi 0,5–0,8 g. Po odvážení sa banka nasadí na zábrus prestupníka, spustí sa vodná výveva a kohútikom na poistnej nádobe sa nastaví tlak na 65 mm Hg. Banka sa potom vloží do glycerínového kúpeľa tak, aby hladina kúpeľa bola zarovno s povrchom piesku. Kúpeľ sa vyhreje za 20 minút na  $160^\circ\text{C}$  a pri tejto teplote sa udržuje pol hodiny. Pred koncom destilácie (5 min.) sa destilačná banka ponorí do kúpeľa až po zábrus, aby kyselina, ktorá sa skondenzovala vo výstupnej časti banky, predestilovala; vákuum sa nastaví na 8–9 mm Hg. Po 5 minútach sa vákuum postupne snižuje, až sa dá destilačná banka bez veľkej námahy oddeliť od prestupníka. Tlak sa pohybuje asi pri 600–700 mm Hg. Takto sa zabráni spätnému strhovaniu vydestilovanej kyseliny chlórsulfónovej do destilačnej banky. Banka sa opäť dobre zazátkuje, poutiera, osuší a zväží. Rozdiel váhy banky pred destiláciou a po destilácii udáva váhu monohydrátu, ktorá sa prepočítava na percentá monohydrátu v navážke. Presnosť stanovenia je asi 0,1%. Výsledky sú reproductovateľné.

Rozklad kyseliny chlórsulfónovej na sulfurylchlorid a monohydrát je pri týchto navážkach a sníženom tlaku prakticky úplne zanedbateľný. Presnosť stanovenia 0,1% zodpovedá asi 0,2%  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Naproti tomu rovnaká chyba v %  $\text{SO}_3$  pri metóde podľa Weissenbergera a Zodera znamená, vzťahované na  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , chybu až 0,8%.

Metóda sa overila mnohými pokusmi a v našom ústave sa bežne používa. Porovnávacie výsledky sú shrnuté v tab. 2.

Výsledky destilačnej metódy v kombinácii s gravimetrickou metódou na exaktné stanovenie kyseliny chlórsulfónovej sú v tab. 3.

Tabuľka 2

Vzorka	gravimetrická analýza		destilačná analýza	
	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	% voľného $\text{SO}_3$	% priamo stanovenej $\text{H}_2\text{SO}_4$	rozdiel %
1.	3,13	1,92	3,07 3,01	3,04 0,09
2.	2,64	0,57	2,2 2,7 2,9	2,6 0,04

Destilačná analýza: % $H_2SO_4$ — monohydrátu	
1. 2,25	} priemer 2.25%
2. 2,25	
3. 2,26	
4. 2,24	
5. 2,25	

Gravimetrická analýza:

% celkového $SO_3$	68,87	
% celkového HCl	31,23	
% $SO_3$ viazaného ako monohydrát	1,87	
% $SO_3$ viazaného na $HSO_3Cl$	67,83	= 97% $HSO_3Cl$
% $HSO_3Cl$	99,25	
% HCl voľného	0,75	
celková analýza: $HSO_3Cl$ . . . . . 97%		
	$HSO_3$ . . . . .	2,25%
	HCl voľný . . . . .	0,75%

**Сúhrн**

Autori predkladajú opis nového spôsobu analýzy kyseliny chlór-sulfónovej pomocou priameho stanovenia obsahu monohydrátu ( $H_2SO_4$ ) v kyseline chlór-sulfónovej.

Podstatou metódy je destilácia malej navážky kyseliny chlór-sulfónovej. Destiluje sa pri sníženom tlaku a v určitom tepelnom intervale. Spôsob destilácie, voľba navážky, teploty, tlaku a času umožňuje dosiahnuť výsledky, ktoré na rozdiel od predchádzajúcich metód nie sú zafaržené tými technickými a kinetickými chybami.

Ďalšou výhodou tejto metódy je jednoduchosť samotnej aparatury a obsluhy, ktorá na vykonávanie analýz nevyžaduje kvalifikovaných technických pracovníkov.

**АНАЛИЗ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРЯМЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ МОНОГИДРАТА ( $H_2SO_4$ )**

Р. НАДВОРНИК, В. БАТОРА

*Институт агрохимической технологии, Братислава*

**Выводы**

Авторы предлагают новый метод анализа хлорсульфоновой кислоты с помощью прямого определения содержания моногидрата ( $H_2SO_4$ ) в хлорсульфоновой кислоте.

Метод основан на перегонке малого количества хлорсульфоновой кислоты. Перегонка ведется при пониженном давлении и в определенном температурном интервале. Способ перегонки, подходящий выбор количества, температуры, давления и времени делают возможным достигнуть таких результатов, которые в отличие от предыдущих методов свободны от технических и кинетических ошибок.

Дальнейшим преимуществом этого метода является простота самого прибора и его обслуживания, которое для исполнения анализов не требует квалифицированных технических работников.

*Получено в редакции 18-го сентября 1952 г.*

# ANALYSE VON CHLORSULFONSÄURE DURCH DIREKTE BESTIMMUNG DES MONOHYDRATGEHALTES (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

R. NÁDVÖRNÍK, V. BÁTORA

*Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava*

## Zusammenfassung

Es wird eine neue Analysenmethode der Chlorsulfonsäure mittels direkter Bestimmung des Monohydratgehaltes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in der Chlorsulfonsäure vorgelegt.

Die Grundlage der Methode liegt in der Destillierung einer kleinen Einwage von Chlorsulfonsäure. Diese Destillierung wird bei erniedrigtem Druck und in einem bestimmten Wärmeintervall durchgeführt. Die Art der Destillierung, die Wahl der Einwage, der Wärme, des Druckes und des Zeitintervalles ermöglichen es Ergebnisse zu erzielen, die weder mit technischen noch theoretischen Fehlern behaftet sind.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in der Einfachheit der Apparatur und ihrer Bedienung, so dass zur Durchführung der Analysen kein qualifiziertes technisches Personal benötigt wird.

In die Redaktion eingelangt den 18. IX. 1952

## LITERATÚRA

1. Wiliamson A. W., J. prakt. Chemie, 73, 73.  
Ruff O., Ber. 34, III, 3509.
2. Wentworth G. E., Brit. Pat. 561 841, 2. X. 1942.
3. Weissenberger, Zoder A., Ztschr. anal. Ch. 61, 48; 65, 337; 67, 158; 68, 315.
4. Lauer F. W., Lunge—Berl, Ztschr. anal. Ch. 2, 667 (1932); 65, 337.
5. Sanger Ch. R., Riegel E., Z. Blatt 2, 683 (1912).

Došlo do redakcie 18. IX. 1952