

Roman ŚWIERCZEK

Katedra Technologii Chemicznej Węgla

POTENCJOSTATYCZNE OZNACZANIE DWUSIARCZKU WĘGLA W BENZENIE

Zawartość dwusiarczku węgla w benzenie do syntez winna być mniejsza od około 2-5 p.p.m. Dotychczas brak metod kontrolnych, pozwalających na wystarczająco szybki i dokładny pomiar stężeń tego rzędu.

Znane i dotychczas stosowane metody, wykorzystujące barwne reakcje dwusiarczku węgla z fosfinami lub aminami mają charakter analizy półilościowej i zawodzą przy stężeniach około 0,2-0,5 p.p.m. Inne metody, przede wszystkim amperometryczne, wymagają stosowania kłopotliwej w warunkach laboratorium przemysłowego aparatury oraz szeregu złożonych czynności wstępnych. Przykładowo wymienić tu można sposób wg Heyrovsky'ego [1], polegający na zdejmowaniu polarograficznej fali redukcyjnej w środowisku siarczynu lub wg Zumana i wsp. [2], polegający na polarograficznym utlenianiu wytworzonych w alkoholowym roztworze dwuetyloaminy dwutiokarbaminianów. Znane są również sposoby oznaczania dwusiarczku węgla jako ksantogenu przez utlenienie do dwuksantenu chloraminą T lub $K_3Fe(CN)_6$ w obecności OsO_4 [3, 4, 5].

Proponowany sposób oznaczania dwusiarczku węgla w benzenie polega na ilościowej zamianie dwusiarczku węgla na ksantogenian metyloowo-sodowy oraz na pomiarze potencjału elektrody chlorosrebrowej w silnie alkalicznym środowisku, zawierającym ksantogenian.

Wykorzystuje się przy tym znaczną zmianę aktywności jonu srebrowego w roztworze, wywołaną utworzeniem się ksantogenianu srebrowego, połączenie to posiada iloczyn rozpuszczalności mniejszy o kilkaset razy od iloczynu rozpuszczalności chlorku srebrowego. Potencjał elektrody chlorosrebrowej przesuwają się w stronę dodatnią o wielkość w przybliżeniu proporcjonalną do logarytmu stężenia dwusiarczku węgla. Zależność ta jest zachowana w zakresie do około 10-15 p.p.m., dlatego próbki bogatsze w dwusiarek węgla należy odpowiednio rozcieńczyć.

Przebieg oznaczenia

Odpowiednio rozcieńczoną próbkę benzenu miesza się w stosunku 1:1 z nasyconym metanolowym roztworem wodorotlenku potasu. Po 5 minutach wprowadza się do roztworu elektrodę chlorosrebrową, regenerowaną w 2n HCl krótkotrwałą polaryzacją anodową i katodową. Ustalający się po upływie ok. 2 minut potencjał elektrody mierzy się z dokładnością do ok. 2 mV dowolnym woltmierzem lampowym. Elektrodę odniesienia np. nasyconą elektrodę kalomelową wprowadza się w obwód przez mostek, zawierający metanolowy roztwór azotanu litu. Kilkakrotnie w czasie trwania serii pomiarów należy kontrolować potencjał elektrody chlorosrebrowej, umieszczonej w mieszaninie, sporządzonej w stosunku 1:1 z najczystszej benzenu i używanego do pomiarów metanolowego roztworu żużu.

Zawartość dwusiarczku węgla w badanej próbce odczytuje się z krzywej kalibracji, Czuość metody wynosi około 0,02 p.p.m., zaś dokładność oznaczenia zależy od właściwej eksploatacji elektrody chlorosrebrowej. Ustalono, że przy pomiarach seryjnych należy się liczyć z błędem około 0,1 p.p.m. w zakresie do ok. 5 p.p.m., zaś z błędem 1 p.p.m. przy stężeniach 5-15 p.p.m.

LITERATURA

- [1] Heyrovsky J.: Anal. Chem. 24, 915 (1952)
- [2] Zuman P., Zumanova R., Soucek B.: Chem. Listy 47, 178 (1953).
- [3] Kibaku M.: Jap. Anal. 12, 797 (1963).
- [4] Komarowski A.S., Filonowa W.F., Korenman I.M.: Zf.Anal.Chem. 96, 319 (1934).
- [5] Rao V.R.S., Murthy A.R.V.: Talanta 4, 206 (1960).

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СЕРОУГЛЕРОДА В БЕНЗОЛЕ

POTENTIOSTATIC DETERMINATION OF CARBON DISULPHIDE IN BENZENE