

STANOVENÍ DRASLÍKU V PRAŠÍCH TETRAFENYLBORNATRIEM

J. HAVÍŘ, J. VŘEŠTÁL

Vojenská technická akademie Antonína Zápotockého v Brně

Kyslíkaté draselné soli jsou velmi častou součástí různých typů střelných prachů nebo složí. Je to nejčastěji dusičnan draselný, chlorečnan a chloristan draselný, poměrně málo je používán kyselý vínan draselný a síran draselný.

Stanovení draslíku v surovinách výbušninářského průmyslu i v hotových produktech naráží na řadu potíží, které jsou dány vlastnostmi zkoušených látek. Pokud se používá ve vodě rozpustných draselných solí (nejčastěji KNO_3 a KClO_3), je možno po vhodné úpravě analysovaných vzorků a vodného výluhu stanovit draslík běžnou chloristanovou metodou. Nerozpustné draselné soli (chloristan a kyselý vínan draselný) je nutno převést na rozpustné soli draselné a jejich vodné roztoky vhodně upravit.

Stanovení draslíku v přítomnosti sodíku je pak založeno na vzniku málo rozpustných draselných solí. Nejčastěji se draslík stanoví jako chloristan draselný [1]. Stanovení je zdlouhavé, je nutno odstranit všechny kationty I. až IV. anal. třídy, vycházet z chloridových roztoků, pracovat v platinových miskách a dbát náležitě opatrnosti, protože nezdřídka došlo při odpařování k vážným výbuchům.

Ve vodě velmi málo rozpustné draselné soli jsou též sloučeniny typu $\text{K}_2\text{Me}^{\text{I}}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{KMe}^{\text{II}}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, kde Me je buď sodík, stříbro, rtuť nebo olovo. O složení uvedených draselných solí je v literatuře mnoho protichůdných údajů. Při dodržování vhodných koncentrací lze touto metodou dosáhnout uspokojivé výsledky. Přítomnost solí amonných vadí. Dusitanové komplexní soli jsou vhodné k nepřímým způsobům stanovení draslíku [2].

Velmi často je doporučováno stanovení draslíku dipikrylaminem [3]. Podle našich zkušeností je stanovení draslíku zatíženo značnou chybou a dá se použít pouze u takových látek, kde je obsah draslíku zhruba znám předem a málo kolísá. U látek s neznámým obsahem draslíku dává tato metoda výsledky zatížené relativní chybou i $\pm 100\%$.

Pro velkou rozpustnost sraženiny se poměrně zřídka stanovuje draslík jako kyselý vínan. Rovněž stanovení kyselinou 5-nitrobarbiturovou anebo jako chloroplaticitan a rhenistan draselný se užívá zřídka [4].

V nedávné době byla popsána nová metoda k důkazu a k stanovení draslíku sodnou solí tetrafenylboru $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]\text{Na}$.

Tetrafenylbornatrium nebo tetrafenylborlithium dává se solemi draselnými, rubidnými, cesnými, amonnými, thalnými, stříbrnými a některými organickými zásadami soli velmi málo rozpustné ve vodě, které svým nízkým přepočítacím faktorem jsou vhodné pro stanovení uvedených kationtů.

Rozpustnost tetrafenylborkalia je velmi malá ($S^{20^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-9}$). Stanovení je ve srovnání s nejčastěji používanou chloristanovou metodou podstatně jednodušší. Podle P. Raffa [5] lze stanovit draslík touto metodou jak z chloridových, tak ze síranových roztoků, dále nevádí ani dusičnany nebo fosforečnany. Rovněž stanovení neruší menší množství solí alkalických zemin.

Draslík se vylučuje jako $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]\text{K}$ z mírně kyselých roztoků (pH 4–6) jako bílá krystalická sraženina. Sráží-li se při teplotě 50–70 °C, vylučuje se ve formě dobře filtrovatelné. Ssedlinu lze filtrovat Goochovým kelímkem a po promytí vodou nasycenou tetrafenylborkaliem se ssedlina suší při teplotě 105–120 °C.

V poměrně krátké době byla vypracována celá řada metod, které umožňují vážkové [6], titrační [7–12], radiometrické [13], konduktometrické [5] stanovení draslíku a prakticky bylo této metody použito v analýze silikátů [14], draselných (štasfurtských) solí [15], popele z uhlí [16], léčiv [9] a biologického materiálu [17–19].

Stanovení draslíku ve střešných praších a složích jako tetrafenylborkalium je velmi výhodné. S analytického hlediska je nejobtížnější stanovení malých množství draslíku v bezdýmných nitroglycerinových praších a stanovení draslíku v praších založených na basi chloristanu draselného s umělou nebo přirozenou pryskyřicí [22], kde další složkou může být dusičnan sodný a pod.

Experimentální část

Použité roztoky

Vodný roztok (2 %) tetrafenylbornatria. Tetrafenylbornatrium bylo připraveno podle Nesmejanova [20] syntesou z aromatického Grignardova činidla a fluoroboritanu sodného. Surový produkt byl čištěn acetonem a eterem [21].

Kyselina octová zředěná (1 : 1).

Vodný nasycený roztok tetrafenylborkalia. Připraví se rozpouštěním vysráženého tetrafenylborkalia ve vodě.

Stanovení draslíku v nitroglycerinových praších

Podle předpokládaného obsahu draslíku v prachu se odváží až 10 g vzorku do platinové misky, převrství čistým nitrobenzenem a krátkou skleněnou tyčinkou se mícháním napomáhá želatinaci prachu. Když je prach dostatečně nabobtnán, přidá se ještě malé množství nitrobenzenu, důkladně promíchá, tyčinka se otre do připraveného bezpopelného filtru, který se pak položí na zželatinovanou masu. Je výhodné přikrýt tento filtr ještě jedním bezpopelným filtrem.

Nitrobenzen vsákně do filtračního papíru, po zapálení filtr působí jako knot. Spalování je klidné. Po úplném vyhoření obsahu misky se mírným zahříváním nad plamenem spálí zbytek sazí na stěnách a anorganický zbytek se vyjme 10–20 ml vody. Vodný výluh se sfiltruje filtračním papírem bílou páskou, filtr se důkladně promyje horkou vodou a filtrát se okyslí 2–3 kapkami kyseliny octové (1 : 1). Takto upravený a ještě teplý roztok se sráží vodným roztokem tetrafenylbornatria, pokud vzniká ssedlina. Nakonec

se přidá asi 10—20 ml činidla navíc. Vyloučené tetrafenylborkalium se za chladu filtruje zvažným filtračním kelímkem (A_1 , A_2), třikrát promyje vodou nasycenou tetrafenylborkaliumem, suší od konstantní váhy (30—60 minut) a váží.

Pro kontrolu byl v témže vzorku stanoven draslík běžnou chloristanovou metodou. Po spálení prachu bylo nutno zbytek opětovaným odpařováním s HCl převést na chloridový odparek, odstranit železo a hořčík hydroxydem barnatým, vápník a přebytek hydroxydu barnatého uhličitánem amonným. Po odpaření filtrátu a odkouření solí amonných bylo teprve možno stanovit draslík jako chloristan.

Výsledky jsou uvedeny v tab. 1, pokus 1—3.

Stanovení draslíku v chloristanových praších

Rozklad chloristanových prachů je poněkud obtížnější vzhledem k malé rozpustnosti chloristanu draselného ve vodě a nerozpustnosti umělých pryskyřic v běžných rozpouštědlech (octan ethylnatý, benzen, ethylalkohol, aceton).

Po vyhoření rozpouštědla prach hoří jako při přímém zapálení. Proto bylo s úspěchem použito spalování za mokra kyselinou sírovou. Odvážený vzorek se přejeje na platinové misce zředěnou kyselinou sírovou, voda se odpaří na vodní lázni a pak se opatrně spaluje, na příklad pod infralamou, do odkouření kyseliny sírové. Zbytek na misce se mírně přezíhne, po ochlazení se rozpustí ve vodě a přefiltruje. V alikvotním podílu filtrátu se stanoví draslík vodným roztokem tetrafenylbornatria. Pro kontrolu byl vždy v další části filtrátu nebo v druhé navážce stanoven draslík vážkově jako chloristan. Výsledky jsou uvedeny v tab. 1, pokus 4—5.

Tabulka 1

Vzorek čis.	Draslík v % stanoveno jako		Rozdíl v %
	KClO ₄	K[B(C ₆ H ₅) ₄]	
1	0,23	0,24	+0,01
2	0,73	0,75	+0,02
3	1,17	1,21	+0,04
4	17,28	17,20	—0,08
5	20,44	20,53	+0,09

Jak vyplývá z uvedených hodnot, je stanovení draslíku v praších nově navrženou metodou v mezích pozorovacích chyb stejně přesné a spolehlivé jak dosud používanou metodou chloristanovou. Výhodou je, že není nutné odstraňovat z roztoku rušivé anionty i kationty. Další přednost nově navrženého stanovení záleží v tom, že tetrafenylborkalium se sráží v kádinkách oproti chloristanové metodě, kde je nutné pracovat v platinových

miskách. Při stále vyšších požadavcích provozu na kontrolní laboratoře je nově navržená metoda i časově velmi výhodná. Je přirozené, že je možno aplikovat i v odkazech uvedené metody titrační a tím ještě podstatněji zkrátit celé stanovení. Určitým nedostatkem je, že se u nás tetrafenylbornatrium dosud nevyrábí, ačkoliv jeho příprava není podle sovětských pramenů [20] obtížná. Bude ku prospěchu našich výzkumných laboratoří dožadovat se výroby tetrafenylbornatria*.

Děkujeme Ing. Chalupovi z VTA AZ za přípravu dostačujícího množství činidla.

Souhrn

Byl stanoven draslík v různých typech střelných prachů sodnou solí tetrafenylboru. Navržená metoda je jednodušší a rychlejší než dosud používaný způsob stanovení jako chloristan.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В ПОРОХАХ ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЕМ

И. ГАВИРЖ, Я. ВРЖЕШТЯЛ

Военная техническая академия имени Антонина Запотоцкого в Брно

Выводы

Был определен калий в различных типах оружейных порохов при помощи солей тетрафенилбора. Предлагаемый метод является простым и быстрым, чем до сего времени применяемый способ определения в форме солей хлорной кислоты.

Поступило в редакцию 28. 3. 1956 г.

BESTIMMUNG VON KALIUM IN PULVERN MITTELS TETRAPHENYLBORNATRIUM

J. HAVÍŘ, J. VŘEŠTÁL

Technische Militärakademie Antonin Zápotocký's in Brno

Zusammenfassung

Es wurde Kalium in verschiedenen Typen Schiesspulvers durch das Natriumsalz des Tetraphenylbors bestimmt. Die vorgeschlagene Methode ist einfacher und rascher als das bisher verwendete Verfahren der Bestimmung als Perchlorat.

In die Redaktion eingelangt den 28. 3. 1956

LITERATURA

1. Jílek A., Kofa J., *Vážková analyza a elektroanalyza III*, Praha 1956, 114.
2. Jílek A., *Odměrná analyza II*, Praha 1951, 78, 356. 3. Winkel A., Maas H., *Angew. Chem.* 49, 827 (1936).
4. Jílek A., Kofa J., l. c. 118, 125.
5. Raff P., Brotz W., *Z. anal. Chem.* 133, 241 (1951).
6. Jeviš A. F., Gudriniece F. J., *Ž. anal. Chim.* 9, 270 (1954).
7. Rüdorf W., Zannier H., *Z. anal. Chem.* 137, 1 (1952).
8. Hahu

* Podle prohlášení Ing. Löbla na konferenci analytických chemiků v Gottwaldově v říjnu 1956 vyrábí sodnou sůl tetrafenylboru Lachema, n. p., Brno.

- F. L., *Z. anal. Chem.* *145*, 97 (1955). 9. Flaschka H., Holásek A., Amin A. M., *Z. anal. Chem.* *138*, 161 (1953). 10. Flaschka H., Amin A. M., *Chemist-Analyst* *42*, 78 (1953). 11. Flaschka H., Amin A. M., Holásek A., *Z. anal. Chem.* *138*, 241 (1953). 12. Spier H. W., *Biochem. Z.* *322*, 467 (1952); ref. *Z. anal. Chem.* *138*, 126 (1953). 13. Geilmann W., Gebauhr W., *Z. anal. Chem.* *139*, 161 (1953). 14. Cluley H. J., *Analyst* *80*, 354 (1955). 15. Kohler M., Schwaibold J., *Landwirtsch. Jahrbuch Bayern* *30*, 55 (1953); ref. *Z. anal. Chem.* *139*, 153 (1953). 16. Belcher R., Nutten A. J., Thoms H., *Anal. chim. Acta (Amsterdam)* *11*, 120 (1954). 17. Amin A. M., *Chemist-Analyst* *43*, 4 (1954). 18. Schober R., Fricker A., *Z. anal. Chem.* *139*, 446 (1953). 19. Reichard O., *Z. anal. Chem.* *140*, 188 (1953). 20. Nesmejanov A. N., Sazonova V. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR* 187 (1955). 21. Chalupa J., *Osobní sdělení*, 1956. 22. D. B. P. 906 315; ref. *Chem. Zbl.* *126*, 264 (1955).

Došlo do redakcie 28. 3. 1956