

29. Kosolapoff G. M., *Organophosphorus Compounds*, N. Y. 236 (1950).
30. Mastin J. W. a spol., *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 1662 (1945).
31. Doloque R., Giroux G., Mougnaud P., *Bl. Pharmac. Sud. Est.* 42, 248, 285, 367 (1938).
32. Dudley H. C., *Amer. J. Hygiene* 23, 169, 181 (1936).
33. Dudley H. C., Miller J. W., *Public. Health Rep.* 52, 1217 (1937).
34. Gnadinger Ch. B., *U. S. P. 2*, 017.594 (1935), *U. S. P. 2*, 017.595 (1935), *Ind. Eng. Chem.* 25, 633 (1933).
35. Boyce A. M., *J. Econ. Entomol.* 29, 125 (1936), Hoskins W. M., Boyce A. M., Lamiman J. F., *Hilgardia* 12, 113 (1938).
36. I. G. Farbenindustrie A. G., B. P. 340.318 (1938), *DRP* 524.590 (1931), *U. S. P. 2*, 130.435 (1938), Roark R. C., *A Second Index of Patented Mothproofing Materials*, U. S. D. A. Bur. Chem. and Soils, Inseketicide Div. Mimeo. Pub. 109 (1933), *Ann. Applied Biol.* 14, 331 (1929).
37. I. G. Farbenindustrie, B. P. 366.090 (1932), *DRP* 541.279 (1932).
38. I. G. Farbenindustrie, F. P. 700.870, A. P. 123.423 (1931).
39. Hurd—Karrer A. M., *Science* 84, 252 (1936), Welton E. M., Hurd—Karrer A. M., Robinson W. O., *Science* 78, 124 (1933).
40. I. G. Farbenindustrie, B. P. 366.090 (1932), Lennox F. G., Webber L. G., *Coun. Sci. Ind. Research (Aust.) Pamph.* 101 (1940), Trelease S. F., Trelease H. M., *Am. J. Botany* 24, 448 (1937).
41. I. G. Farbenindustrie A. G., A. P. 123.423 (1931), F. P. 700.870 (1931), *DRP* 450.418 (1927), *DRP* 524.590 (1931).
42. Liebigs *Ann. Chem.* 250, 296 (1888), *Ber.* 66, 717 (1933).
43. Schrader G., Lorenz W., *DBP* 824.046 (sept. 7, 1949).
44. Schrader G., *DBP* 830.262, 10. 10 (1949).
45. Schrader G., *DBP* 818.046, 15. 10 (1949), F. P. 998.726.

STANOVENÍ SUŠÍČÍCH KOVŮ V SIKATIVECH

J. POKORNÝ, J. PŘIBYL

Chema OZ XI, Pragolak

Jednou z obtížných a časově nákladných analyz v průmyslu barev a laků je analytická kvantitativní kontrola sikativů. Moderní analytické poznatky do tohoto oboru nijak zvlášť nepronikly.

Chelatometrie, kterou u nás rozvinul R. Přibil se svými spolupracovníky, byla s úspěchem použita při vypracování metod stanovení některých elementů ve zmíněných již sikativech. O základních teoretických a experimentálních poznatech se zde již nebudeme zmiňovat, jelikož jsou uvedeny v původních sděleních jmenovaných autorů. Použitím těchto poznatků a jejich aplikací na analytické problémy sikativů vznikly nové metody vyhovující co do rychlosti, jednoduchosti v provedení, nákladnosti i přesnosti.

Byla věnována pozornost hlavně otázce kobaltu, zinku, olova, manganu, mědi a vápníku. Tyto sikativy přicházejí k dalšímu výrobnímu zpracování v organické basi — sloučeniny kovů s organickými kyselinami. Organická složka je zde zastoupena kyselinami pryskyřičnými, lněnoolejovými (linoleáty) a naftenovými (naftenáty), které se získávají při zpracování některých druhů ropy. Poslední druh jmenovaných sikativů v porovnání s resináty a linoleáty

je dnes hlavně užíván pro jejich větší množství katalyticky účinných kovů. Po rozpuštění této látky v organickém rozpouštědle (chloroformu) jsou uvedené elementy vyextrahovány do vodní vrstvy pomocí minerálních kyselin. Ve vodní vrstvě stanoví se odměrným roztokem komplexonu III. Zbývající organická vrstva obsahuje rozpouštědlo a příslušné zbytky kyseliny naftenové a pod.

Sikativy, které se vyrábějí tavením, jedná se hlavně o resináty, obsahují vždy něco vápníku mimo hlavní sušící element.

Výhody, které při těchto metodách zřetelně vidět v další části tohoto sdělení, dovolují nejen rychle hodnotit výsledný produkt, ale umožňují též stálou kontrolou při zpracování i při výrobě samé.

Autoři mají na zřeteli selektivní stanovení jednotlivých kovů, kterému je na překážku spolutitrace vápníku v tavených resinátech a linoleátech a železa v naftenátech. Zmínka o izolaci vápníku a železa od sušících kovů bude uvedena v dalším sdělení.

Část pokusná a výsledky

Reagencie

1. 0,1 M odměrný roztok komplexonu III (37,21 g dvojsodné sole kyseliny etylendiamintetraoctové, naředěné na 1000 ml destilovanou vodou). Je konstantně přechováván ve vyvařených láhvích. Kontrola faktoru, pokud bylo nutné, byla prováděna titrací na čistý uhličitán vápenatý.

2. 0,1 M odměrný roztok chloridu hořečnatého p. a.

3. 0,1 M odměrný roztok síranu nikelnatého p. a.

4. Tlumivý roztok: chlorid amonný p. a. 54,00,
amoniak p. a. 25% 350,00,
destilovaná voda ad 1000,00.

5. Indikátor — murexid s chloridem sodným 1 : 100.

6. Indikátor — 0,4% roztok eriochromčerně T v alkoholu. Roztok není stálý.

7. Chloroform p. a.

8. Kyselina dusičná p. a.

9. Kyselina solná p. a.

10. Amoniak p. a.

Stanovení sušících elementů

Pracovní metodika je tak jednoduchá, že lze uvést bez dalších výkladů několik pracovních návodů.

Příprava vzorku

Z předem připraveného vzorku sikativu odváží se do 50 ml tenkostěnné kádinky cca 0,5 g zkoušeného sikativu a rozpustí se v minimálním množství chloroformu. Nato se roztok kvantitativně spláchne do dělicí nálevky o obsahu cca 100 ml, přidá se 20 ml kyseliny dusičné 1 : 1 a důkladně se protřepe. Intensivní třepání se opakuje 2—3krát (vždy po usazení se vytvoří dvě vrstvy — vrchní vrstva obsahuje výtřepky elementů, spodní vrstva obsahuje chloroform a zbytky naftenových kyselin).

Takto upravený vzorek se odpustí do předem připravené čisté kádinky a v dělicí nálevce zůstává vodní vrstva obsahující výtřepky elementů. Tyto shromážděné výtřepky se kvantitativně přenesou do odměrné baňky 250 ml a doplní po známku destilovanou vodou.

Při práci s kobaltem, manganem a mědí byla použita k extrakci kyselina dusičná zředěná 1:1, pro extrakci olova kyselina chlorovodíková 1:1, předem zahřátá na 80 °C. Kyseliny solné bylo rovněž použito při extrakci zinku a vápníku.

(Je-li element kvantitativně vyextrahován do vodní vrstvy již při prvním třepání, je možno celou operaci uspišit tím, že místo odpuštění organické složky vzorku, odpipetováním vrchní vodní vrstvy získá se alikvotní podíl vzorku, se kterým možno manipulovat, jak již bylo uvedeno).

Stanovení kobaltu

a) Přímoú titrací

Do titrační baňky o obsahu 250 ml se odpipetuje 50 ml zkoušeného neutrálního roztoku, zředí se cca 100 ml destilované vody, přidá se 20 až 30 mg murexidu, 25—50 ml zředěného amoniaku p. a. Zbarvení vzorku po přidání amoniaku žlutne a titrací odměrným roztokem komplexonu III se zjišťuje konec titrace.

b) Retitrací síranem nikelnatým

K vzorku připravenému uvedeným způsobem se přidá 15 ml odměrného roztoku komplexonu III. V roztoku je kromě komplexonátu kobaltu i volný komplexon, který propůjčuje vzorku zářivě fialové zbarvení. Zjištění nadbytečného komplexonu se provádí retitrací odměrným roztokem síranu nikelnatého.

1 ml 0,1 M odpovídá 0,005894 g Co.

Tabulka 1. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech

kobalt naftenát		kobalt linoleát, srážený		kobalt resinát, srážený	
titračně K III	vážkově	titračně K III	vážkově	titračně K III	vážkově
1. 12,1	12	10,02	10,1	6,32	6,35
12,05		10,00		6,45	
2. 10,7	10,5	9,5	9,8	6,57	6,60
10,5		9,9		6,60	
10,4		10,01		6,77	

Stanovení zinku

a) Přímoú titrací

Odpipetuje se 20 ml zkoušeného vzorku, zředí destilovanou vodou cca na 150 ml, přidá se 10—15 ml tlumivého roztoku a 7—8 kapek roztoku eriochromčerně T. Vzorek zbarvený vínově červeně se titruje odměrným roztokem komplexonu III do modré.

b) Retitrací chloridem hořečnatým

Kromě indikátoru je postup identický se stanovením b) při stanovení kobaltu. Zde je používán indikátor eriochromčern T a je titrováno odměrným roztokem chloridu hořečnatého z chrpově modré do vínově červené.

1 ml 0,1 M K III odpovídá 0,006538 g Zn.

Tabulka 2. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech

naftenát zinku	
titračně K III	vážkově
1. 14,58	14,49
14,50	
14,45	
14,42	
2. 10,25	10,25
10,25	
10,15	
10,30	
3. 12,00	12,1
12,05	
11,95	
11,99	
4. 16,30	16,24
16,21	
16,18	
16,25	

Stanovení manganu retitračním postupem

K titraci se odpipetuje 50 ml zkoušeného roztoku. Odpipetované množství se zředí na 100—150 ml a k slabě kyselému roztoku se přidá přesně odměřené množství odměrného roztoku 0,1 M komplexonu III (cca 15 ml/15—20 ml tlumivého roztoku).

mivého roztoku, 8 kapek eriochromčerně T) a titruje se volný komplexon odměrným roztokem chloridu hořečnatého 0,1 M. Indikátor v tomto případě poskytuje přechod z modré do vínově červené.

1 ml 0,1 M odpovídá 0,005493 g Mn.

Tabulka 3. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech

naftenát manganu		linoleát manganu	
titračně K III	vážkově	titračně K III	vážkově
1. 9,90	10,00	8,05	8,1
9,95		8,25	
2. 11,45	11,55	8,60	8,58
11,62		8,65	

Stanovení olova

a) Přímým stanovením

Do titrační baňky se odpipetuje 20 ml zkoušeného roztoku, přidá se cca 100—150 ml destilované vody, 15—20 ml tlumivého roztoku, 7—9 kapek eriochromčerně T a titruje se odměrným roztokem 0,1 M komplexonu III do modré.

b) Retitračním roztokem chloridu hořečnatého

U vzorku upraveného uvedeným způsobem se postupuje identicky, jak je popsáno při stanovení manganu.

1 ml 0,1 M K III odpovídá 0,020721 g Pb.

Tabulka 4. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech

naftenát olova		linoleát olova		resinat olova	
titračně K III	vážkově	titračně K III	vážkově	titračně K III	vážkově
1. 31,92	33,05	1. 34,00	34,00	1. 11,30	11,35
33,15		33,95		11,45	
33,29		33,92		11,40	
2. 26,54	26,64	2. 31,50	31,50	2. 23,1	23,2
26,58		31,50		23,4	
26,70		31,74		23,3	
3. 30,15	30,35	3. 33,25	33,25	3. 12,8	12,7
30,30		33,30		12,9	
30,31		33,05		12,8	

Stanovení mědi

Přímou titrací

Odpipetuje se 20 ml zkoušeného slabě kyselého roztoku do titrační baňky a naředí se 100—150 ml destilované vody, přidá se tolik zředěného amoniaku p. a., až vznikne amoniakátový komplex modře zbarvený, potom tolik murexidu, až je roztok žlutě zbarvený. Titruje se odměrným roztokem komplexonu III do čistě fialového zabarvení.

1 ml 0,1 M K III odpovídá 0,006357 g Cu.

Tabulka 5. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech

nafténát mědi					
1. titračně K III	vážkově	2. titračně K III	vážkově	3. titračně K III	vážkově
10,5		11,4		11,00	
10,5	10,5	11,7	11,4	10,9	11,00
10,2		11,5		10,9	
10,1		11,4		11,1	

Stanovení vápníku

Do titrační baňky se odpipetuje 50 ml zkoušeného roztoku, zalkalisuje se 20—30 ml N — NaOH, přidá se 20—30 mg murexidu a ihned se titruje 0,1 M odměrným roztokem komplexonu do fialově červené.

1 ml 0,1 M K III odpovídá 0,004008 g Ca.

Tabulka 6. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech

nafténát vápníku		
	titračně K III	vážkově
1.	5,5 5,4 5,3	5,5
2.	7,3 7,2 7,3	7,3
3.	8,00 8,05 7,9	8,00

Poznámky

H. Flaschka uvádí možnost stanovení kobaltu bez nutnosti oddělovat organickou složku. Byla věnována pozornost těmto autorovým poznatkům.

Přidá se stejný objem butylalkoholu ke zkušebnímu roztoku, přidá se rhodanid amonný do nasycení. Vzniká roztok modře až zeleně zbarvený. Po přidání octanu amonného se titruje odměrným roztokem K III do červeného zbarvení.

Celé otázky sikařivů věnují autoři další pozornost, hlavně pak otázce analytického hodnocení kombinací dvou i více elementů v jednotlivých sušicích a transparentních lačích.

Po stanovení směsi sušících kovů ve zmíněných lačích je vhodné tyto extrahovat zředěnou kyselinou dusičnou.

Souhrn

Autoři vypracovali jednoduché a rychlé metody na odměrné zjištění sušících kovů v sikařivech. Bylo pracováno s kobaltem, zinkem, olovem, manganem, mědí a vápníkem v basi naftenátové, linoleátové a oleátové.

Po extrakci elementů minerálními kyselinami jsou tyto stanoveny odměrným roztokem komplexonu III.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ-ОСУШИТЕЛЕЙ В СИККАТИВАХ

И. ПОКОРНЫЙ, И. ПРЖИВИЛ
Хема ОЗ XI Праголак, Прага

Выводы

Авторами разработаны простые и быстрые методы для объемно-аналитического определения сушильных металлов в сиккативах. В исследовательской работе применялись кобальт, цинк, свинец, марганец, медь и кальций в нафтенатах, линолеатах и олеатах.

После экстракции элементов минеральными кислотами, они определяются с применением рабочего раствора комплексона III.

Получено в редакции 14-го августа 1954 г.

DIE BESTIMMUNG TROCKNENDER METALLE IN SIKKATIVEN

J. POKORNÝ, J. PŘIBYL
Chema OZ XI Pragolak, Praha

Zusammenfassung

Die Autoren haben eine einfache und rasche Methode zur massanalytischen Bestimmung trocknender Metalle in Sikkativen ausgearbeitet. Es wurde mit Kobalt, Zink, Blei, Mangan, Kupfer und Calcium in der Form der Naphtenate, Linoleate und Oleate gearbeitet.

Nach der Extraktion der Elemente vermittels Mineralsäuren wurden diese massanalytisch bestimmt mittels einer Masslösung von Komplexon III.

In die Redaktion eingelangt den 14. VIII. 1954

LITERATURA

Přibil R., *Komplexony v chemické analyse*, Naklad. ČSAV, Praha 1953.
Přibil R., *Chemické listy* 47, 48 (1953—1954); (chelatometrie I—VI).

Došlo do redakcie 14. VIII. 1954