

STANOVENÍ CHLORIDŮ V CHROMANOVÝCH PIGMENTECH

J. VŘEŠTÁL, A. JÍLEK, J. HAVÍŘ

Vojenská technická akademie v Brně

Žluté minerální pigmenty, které přicházejí do obchodu, jsou velmi často v podstatě ve vodě špatně rozpustné chromany zinku, olova, barya, kadmia, případně vápníku. Přípravují se srážením příslušného síranu nebo chloridu kovu dvojhromanem draselným. S hlediska kvality výrobku by bylo nežádoucí, kdyby pigmenty obsahovaly rozpustné chloridy a sírany.

V této práci jsme se zabývali stanovením chloridů v chromanových pigmentech: zinečnatém, olovnatém, barnatém, kademnatém a vápenatém. Podle návrhu čs. normy [10] stanoví se chloridy v chromanu zinečnatém vážkově jako chlorid stříbrný, obdobně jako v normě USA. Jako každé vážkové stanovení trvá i stanovení chloridů v chromanech déle a podle postupu navrženého v normě se prakticky nedá provést v jedné směně (8 pracovních hodin). Snažili jsme se proto užít odměrného stanovení, které by bylo rychlejší a stejně přesné jako stanovení vážkové.

Titračně se stanovují chloridy pravidelně argentometricky podle Mohra, Volharda, Fajanse a u nás nejběžněji merkurimetricky podle Votočka.

Nejstarší je metoda Mohrova, při které se chlorid, vázaný na kation V. analytické skupiny nebo Ca, titruje dusičnanem stříbrným v neutrálním prostředí na chroman draselný jako srážecí barevný indikátor [1]. V chromanových pigmentech však přímo chlorid stanovit nelze z důvodů, že pigmenty jsou ve vodě nerozpustné nebo špatně rozpustné. K rozpouštění třeba použít silné minerální kyseliny a výsledkem je kyselý roztok o pH pod 1, ve kterém kyselost zabraňuje srážení chromanu stříbrného při ekvivalenci. H. W. van Urk [2] zjistil, že je nutno titrovat neutrální nebo mírně alkalické roztoky, kde je rozpustnost chromanu stříbrného nejmenší. V takovém prostředí vypadne však zpět velké množství nerozpustných chromanů a titrace bez předchozí úpravy je znemožněna. Dále je podle Urka a Tananajeva [3] nutné, aby koncentrace aniontu CrO_4^{2-} v titrovaném roztoku byla 0,07 až $1,5 \cdot 10^{-2}$ molární. Při nižších koncentracích nepřestoupí se dosti velký rozpouštěcí součin Ag_2CrO_4 a konec titrace není vůbec indikován; při vyšší koncentraci CrO_4^{2-} aniontu nastává předčasné vyloučení červenohnědého chromanu stříbrného a titrace je nepřesná. Při rozboru chromanových pigmentů koncentrace chromanových iontů je vždy vyšší.

Metoda Volhardova — argentometrické stanovení chloridů z rozdílu v prostředí zředěné kyseliny dusičné titrací odměrným roztokem sulfokyanatanu na barevný indikátor kamenec železitý — je zdánlivě výhodnější. Pracuje se v kyselém prostředí a konec titrace je indikován červeným zabarvením

sulfokyanatanu železitého. J. Amiel a M. Nortz [4] stanovili tak obsah chloridu v chromanu kademnatém. Podle našich zkušeností je však toto stanovení nepřesné a konec titrace je neurčitý. Již samo stanovení chloridů podle Volharda v bezbarvých roztocích je zatíženo pozitivní chybou okolo 0,6%. V žlutých roztocích chromanových při koncentraci chromu asi 30 mg pro 100 ml roztoku je chyba stanovení asi 20%. Při ještě vyšších koncentracích chromanu stanovení selhává úplně.

Argentometrické stanovení chloridů na adsorbční indikátory podle Fajanse v kyselém prostředí a v přítomnosti chromanů se nedá provést vůbec.

Podle Votočka [5] lze stanovit chloridy v prostředí zředěné kyseliny dusičné titrací dusičnanem rtuťnatým na indikátor nitroprussid sodný. V dřívějších našich pracích [6, 7] jsme se podrobně zabývali podmínkami merkurimetrického stanovení chloridů vedle jiných iontů, vypracovali jsme způsoby na odstranění rušivých iontů a použili při tom pro bezpečné stanovení konce titrace jednoduchého zařízení, založeného na Tyndallově zjevu. V tom případě bylo možno titrovat s dostačující přesností i roztoky silně zbarvené. Chloridy bylo možno titrovat v chromanových roztocích s obvyklou přesností i při koncentracích, které by odpovídaly 10 g chromanového pigmentu ve 100 ml roztoku. Ověřili jsme si v dalším mimo jiné ve shodě s Kolthoffem [8] a Tomíčkem [9], že nevadí přítomnost kationtů Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} . Naproti tomu kation Cd^{2+} vadí. Po srážení Cd^{2+} hydroxydem sodným nebo sodou je možno bez obtíží ve filtrátě stanovit chloridy merkurimetricky.

Využili jsme uvedených poznatků o stanovení chloridů podle Votočka na rozbor chromanových pigmentů a vypracovali jsme podle složení pigmentu tyto postupy:

Do práce odvažujeme 2—5 g pigmentu podle obsahu chloridů.

1. Chroman vápenatý, zinečnatý a barnatý rozpouští se hladce za horka ve 200 ml zředěné kyseliny dusičné 1 : 10. Není-li roztok čirý (plnidla), nutno jej přefiltrovat.

2. Chroman kademnatý se rozpouští v 50 ml zředěné kyseliny dusičné 1 : 10. Po rozpuštění se zředí destilovanou vodou asi na 150 ml a spláchne do odměrky objemu 250 ml. Otupí se roztokem NaOH do slabého zákalu a sráží 5% roztokem sody do alkalické reakce na fenolftalein. Po doplnění po značku a promíslení se filtruje filtrem bílé pásky. Z čirého filtrátu se odpipetuje alikvotní podíl a okyselí kyselinou dusičnou, aby na objem 100 ml byl nadbytek 5 ml konc. kyseliny dusičné.

3. Chroman olovnatý se rozpouští za tepla v 50 ml 40% louhu sodného. Po rozpuštění se roztok zředí asi 300 ml destilované vody a přelije kvantitativně do odměrné baňky objemu 500 ml; okyselí se kyselinou dusičnou přibližně jako

806

CHEMICKÉ ZVESTI

Handwritten red scribble



ROČNÍK VIII, ČÍSLO 4
1954

SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, BRATISLAVA

Handwritten signature

v předchozím případě, doplní po značku, promíchá a filtruje. Z čirého filtrátu se odpipetuje 200 ml k titraci.

K titrovanému roztoku se přidají 2 ml 2% roztoku nitroprussidu sodného a titruje se ca $N/35$ roztokem dusičnanu rtuťnatého o empirickém faktoru do prvního trvalého zákalu. Přibližně $N/35$ roztok dusičnanu rtuťnatého je upraven tak, že 1 ml odpovídá 1 mg Cl^- . Faktor tohoto roztoku se stanoví na chlorid sodný p. a.

Konec titrace je dosti zřetelný i při pozorování pouhým okem. Práce je však bezpečnější, pohodlnější a přesnější, použije-li se jednoduchého zařízení, námi již dříve popsáno [6], založeného na využití Tyndallova zjevu.

Při použití titračního roztoku dusičnanu rtuťnatého — uvedené koncentrace — odpovídá spotřeba 1 ml přímo 1 mg chloridového iontu; pokud byl vzat k titraci alikvotní podíl, je nutno přihlížet k této okolnosti při výpočtu procentového obsahu chloridového iontu.

Navržený pracovní postup byl vyzkoušen na připravených, chloridů pros-
tých pigmentech a na technických produktech. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1

navážka chroman v g	užito mg Cl^-	nalezeno mg Cl^-	rozdlíl mg	nalezeno % Cl^- v odváže- ném vzorku	rozdlíl naleze- ného a vy- počteného % obsahu Cl ve vzorku	
vápenatý	5,00	10,57	10,70	+0,13	0,214	+0,003
	5,00	10,57	10,65	+0,08	0,213	+0,002
barnatý	2,50	10,57	10,70	+0,13	0,428	+0,005
	2,50	10,57	10,70	+0,13	0,428	+0,005
zinečnatý	2,50	10,57	10,65	+0,08	0,426	+0,003
	2,50	10,57	10,70	+0,13	0,428	+0,005
olovnatý	2,50	49,46	49,66	+0,20	1,986	+0,008
	2,50	25,00	25,25	+0,25	1,010	+0,010
kadmnatý	2,50	25,00	24,85	-0,15	0,994	-0,006
	2,50	25,00	25,05	+0,05	1,002	+0,002

Takto titračně získané výsledky jsou dostatečně přesné a shodné s výsledky vážkovými.

Z časového záznamu o postupu práce vyplynulo, že vážkové stanovení chloridů podle navržené čs. normy může dobře zapracovaný chemik s dobrým

vybavením laboratoře provést za 9 pracovních hodin. Časová studie pro titrační stanovení ukázala, že stanovení lze pohodlně i v méně příznivém případě ukončit za 2 hodiny. Je přirozené, že při seriových analysách lze vhodným rozvržením práce omezit potřebu času.

Dále je důležité, že při rozpouštění pigmentu v kyselině dusičné nenastávají ztráty na chloru, jak by se dalo předpokládat vzhledem k poměrně silně kyselému oxydačnímu prostředí. Pokud se koncentrace chloridů pohybovaly v mezích obvyklých pro chromanové pigmenty, ukázaly výsledky zkoušek, že ani 5 minutový var na síčce, ani 30 minutové zahřívání na vodní lázni, dokonce ani 30 minutový var na síčce nesnížily obsah chloridů. Výsledky byly shodné v mezích pozorovacích titračních chyb.

Navrženým postupem lze tedy stanovit chloridy merkurimetricky podle Votočka s využitím Tyndallova zjevu stejně spolehlivě a daleko rychleji než způsobem vážkovým.

Souhrn

Autoři vypracovali a ověřili pracovní postup merkurimetrického stanovení chloridů v chromanu zinečnatém, barnatém, vápenatém, olovnatém a kademnatém. Metoda je přesná a rychlá.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ В ХРОМАТОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

И. ВРЖЕШТЯЛ, А. ЙИЛЕК, И. ГАВИРЖ
Военная техническая академия, Брно

Выводы

Авторы разработали и проверили способ работы меркуриметрического определения хлоридов в хроматах цинка, бария, кальция, свинца и кадмия. Метод является точным и быстрым.

Получено в редакции 19-го января 1954 г.

BESTIMMUNG VON CHLORIDEN IN CHROMATPIGMENTEN

J. VŘEŠTÁL, A. JÍLEK, J. HAVÍŘ
Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Die Autoren haben ein Arbeitsverfahren zur merkurimetrischen Bestimmung von Chloriden in Zinkchromat, Baryumchromat, Calciumchromat, Bleichromat und Cadmiumchromat ausgearbeitet und dieses Verfahren auch beglaubigt. Diese Methode ist genau und rasch.

In die Redaktion eingelangt den 19. I. 1954

LITERATURA

1. Jílek A., *Odměrná analyza* III, Brno 1952, 21 n.
2. Van Urk H. W., *Z. anal. Chem.* 67, 281 (1925—1926).
3. Tananajev N., Peškov I. A., *C. A.* 2302⁴ (1943).
4. Amiel J., Nortz M., *C. A.* 10 596 g (1950).
5. Votoček E., *Chem. listy* 10, 216 (1916).
6. Vřešťál J., Jílek A., Havíř J., *Chem. zvesti* 10, 601 (1953).
7. Vřešťál J., Jílek A., Havíř J., *Chem. zvesti* 10, 605 (1953).
8. Kolthoff I. M., Back A., *Chem. Weekbld.* 19, 14 (1922).
9. Tomíček O., Kubík J., *Chem. listy* 31, 471 (1937).
10. Návrh čs. státní normy na anorganický pigment — žluť zinková 1953.

Došlo do redakcie 19. I. 1954