

## STANOVENÍ HOŘČÍKU V BEZDÝMNÝCH PRAŠÍCH

J. VŘEŠTÁL, J. HAVÍŘ, A. JÍLEK

Vojenská technická akademie Antonína Zápotockého v Brně

Obsah popelovin hlavních surovin bezdýmných prachů, založených na basi nitroglycerinové nebo nitroguanidinové, je velmi nízký a lze soudit na úmyslné přidání minerálních látek v tom případě, že obsah popelovin v prachu je vyšší než 0,2 %. Úmyslně se přidávají sloučeniny hořčíku a draslíku, které vhodně modifikují vlastnosti uvedených prachů.

Ve vodě rozpustné popeloviny bezdýmných prachů lze stanovit tak, že želatinovaný prach se vyextrahuje vodou. Kysličník hořečnatý, který je do prachu rovněž přidáván, je ve vodě nerozpustný. Bylo by jej možno převést na rozpustnou hořečnatou sůl zahříváním se zředěnými minerálními kyselinami. Při zahřívání s kyselinami se však želatinovaná nitrocelulosa koaguluje a je nebezpečí, že obalí částice dosud nerozpuštěného kysličníku hořečnatého, a tím by část hořčíku unikla stanovení. Proto je výhodnější stanovit obsah hořčíku z popela prachu.

Základní stanovení jsou stanovení vážková. Nejčastěji se sráží hořčík jako fosforečnan hořečnatoamonný z roztoků, které obsahují jen kationty 5. analytické třídy. Z organických srážedel má určité výhody oxin. Ostatní způsoby, založené na srážení arseničnanu hořečnatoamonného, hydroxydu, fluoridu, 8-hydroxychinaldinátu, šťavelanu hořečnatého, podvojného uhličitánu hořečnatoamonného nebo hořečnaté soli tropeolinu OO, nemají zvláštních výhod [1, 2, 3].

Kolorimetricky [4] se stanovuje hořčík často nepřímou, stanovením aniontové složky sraženiny (na př. fosforečnan, arseničnan nebo hydroxychinolát). Přímou se kolorimetruje vyloučený koloidní hydroxyd hořečnatý, vybarvený titanovou žlutí nebo jinými organickými barvivami.

Fotometricky lze též stanovit hořčík v roztocích bez rušících elementů *eriochromčerní T* [10].

Kolorimetrické metody jsou zatíženy značnými relativními chybami, a proto se jich používá jen tehdy, když jde o stanovení tak malých množství, kde ostatní metody selhávají.

Klasické nepřímé metody titrační jsou svou podstatou založeny na srážecích způsobech. Tak na př. se stanoví v izolovaném fosforečnanu hořečnatoamonném acidimetricky amoniak, v arseničnanu hořečnatoamonném jodometricky arseničnan, v oxychinolátu bromatometricky oxinová složka.

Málo přesně lze stanovit hořčík tak, že se vyloučí jako hydroxyd hořečnatý přebytkem odměrného roztoku hydroxydu sodného, odfiltruje a přebytečný hydroxyd sodný se stanoví acidimetricky.

Kobrová [5] uvádí přímou titraci hořečnatého iontu oxychinolinem i v pří-

tomnosti solí vápenatých na *eriochromčern T* jako indikátor, kterážto metoda podle našich zkušeností nedává použitelné výsledky. Konečně ani autorka sama v další práci [6] této metody nepoužívá.

Přímo lze stanovit odměrně hořčík komplexonem III na *eriochromčern T* [7], na směsný indikátor [8] nebo na pyrokatechinovou violeť [9]. Titrační způsoby jsou proti vážkovým nepoměrně rychlejší při stejné přesnosti, což je pro kontrolu provozu velmi důležité.

Při analýse bezdýmných prachů se v továrních laboratořích stanovuje hořčík klasickou vážkovou metodou jako pyrofosforečnan hořečnatý. Po vyzkoušení titračních způsobů jsme zvolili ke kvantitativnímu stanovení přesnou a daleko rychlejší titraci komplexonem (chelatonem) III.

Pro použití komplexonu III ke kvantitativnímu stanovení hořčíku v bezdýmných praších bylo nutno propracovat způsob s přihlédnutím k chemickému složení popela prachů. Výluh popela kyselinou solnou obsahuje vedle solí hořečnatých soli hlinité, železité, vápenaté a soli alkalických kovů. Z těchto solí nevadí při titraci jen soli alkalických kovů. Soli vápenaté se titrují spolu se solemi hořečnatými. Celkový obsah vápníku v prachu je velmi malý, ale v praších s nízkým obsahem celkového popela je řádově stejný jako obsah hořčíku. Chyby způsobené společnou komplexometrickou titrací vápníku a hořčíku mohou být relativně značné.

Proto jsme odstranili vadící elementy hliník, železo a vápník srážením štavelanem amonným v amoniakálním prostředí. Zjistili jsme, že velký nadbytek štavelanu amonného nepříznivě ovlivňuje přechod při titraci. Vyloučenou hrubou ssedlinu hydroxydu železitého a hlinitého spolu se štavelanem vápenatým jsme odstranili filtrací.

Na základě celé řady předběžných pokusů jsme upravili pracovní postup takto:

Po úplné mineralisaci bezdýmného prachu běžným způsobem se popel mírně přezehne a váží, pak ovlhčí zředěnou kyselinou solnou a kysličníky a uhlíčitany hliníku, železa, vápníku, hořčíku a alkalických kovů se převedou na rozpustné chloridy. Roztok se neutralisuje amoniakem do slabě alkalické reakce a za horka se sráží 1—2 ml nasyceného roztoku štavelanu amonného. Po vychladnutí se roztok spláchně do odměrné baňky na 250 ml a doplní po značku. Obsah odměrky filtrujeme suchým filtrem modré pásky do suché kádinky. K titraci bereme alikvotní podíl filtrátu, který odpovídá nejvýše 40 mg popela. Odpipetovaný roztok se zředí na 100 ml, přidá se 5 ml pufru [54,3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a 350 ml 25 % amoniaku do 1 litru] a indikátor.

Běžným a vyhovujícím indikátorem je *eriochromčern T*, která se přidává do fialového zbarvení roztoku jako 0,4 % vodnohlový roztok nebo jako směs pevného indikátoru s chloridem sodným (1 : 100). Titruje se z fialové do jasně modré barvy. Lépe se osvědčil směsný indikátor podle Navarry, který se připravuje smíšením 0,4 % roztoku *eriochromové černi s* 0,2 % roztokem metylčerveně v poměru přibližně 4 : 1. Před titrací je roztok oranžově červený, při ekvivalenci nastává ostrý přechod do zelené barvy, který je okem lépe pozorovatelný než přechod při použití samotné *eriochromčerně*. Méně se osvědčila pyrokatechinová violeť [9], která v přítomnosti štavelanu amonného poskytuje

méně ostrý přechod z modrého do fialového zbarvení a indikátor pomalu mizí, takže je nutno ke konci titrace indikátoru přidávat. Titrovat je možno za studena, lépe však za horka, kdy probíhá rozklad fialového komplexu eriochromčerně s hořčíkem působením komplexonu mnohem rychleji než za studena.

Je třeba ke konci titrovat po kapkách. Pokud bylo při rychlé titraci přetitrováno, ztitruje se zpět nadbytek komplexonu známým roztokem soli hořečnaté.

Titrační roztok komplexonu III připravuje se rozpuštěním 10 g komplexonu III (*chelatonu*) v 1 litru destilované vody. Jeho hodnota se stanoví titrací roztoku síranu hořečnatého, který obsahuje v 1 ml 1 mg hořčíku a jehož skutečný obsah byl kontrolován vážkově jako pyrofosforečnan. Roztok komplexonu se upraví tak, aby 1 ml odpovídal 1 mg hořčíku. Přirozeně je možno k titraci použít roztoky o jiné koncentraci komplexonu.

Výsledky získané popsanou titrační metodou jsou porovnány s výsledky gravimetrickými v tab. 1.

Tabulka 1

vzorek číslo	celkový popel %	MgO (vážkově jako pyrofosfát) %	MgO (titračně komplexonem) %	rozdíl MgO %
1	2,23	1,65	1,69	+ 0,04
2	0,53	0,15	0,15	± 0,00
3	0,35	0,14	0,15	+ 0,01
4	0,23	0,03	0,03	± 0,00

Běžně používané vážkové stanovení hořčíku v popelu bezdýmných prachů z filtrátu po odstranění sesquioxydů a vápníku trvá několik hodin.

Za stejných předpokladů námi popsaná vlastní titrace hořčíku při seriových analýzách je hotova asi za 5 minut, výsledky jsou stejně spolehlivé jako vážkové.

### Souhrn

Bylo vypracováno odměrné stanovení hořčíku v popelu bezdýmných střelných prachů komplexonem III na eriochromčern T jako indikátor, eventuálně na směsný indikátor eriochromovou čern a metylčerveň. Způsob je rychlý a spolehlivý.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В БЕЗДЫМНЫХ ПОРОХАХ

И. ВРЖЕШТАЛ, И ГАВИРЖ, А. ЙИЛЕК

Военная техническая Академия имени Запотоцкого в Брно

### Выводы

Был разработан объемный метод определения магния в золе бездымных огнестрельных порохов при помощи комплексона III на *эриохромовую черную T* как индикатор или же на смешанный индикатор, т. е. *эриохромовую черную T* и метиловую красную. Способ является быстрым и надежным.

Поступило в редакцию 22. VI. 1955 г.

## MAGNESIUMBESTIMUNG IN RAUCHLOSEN SCHIESSPULVERN

J. VŘEŠTÁL, J. HAVÍŘ, A. JÍLEK

Technische Militärakademie Antonín Zápotocký in Brno

## Zusammenfassung

Es wurde die massanalytische Magnesiumbestimmung in der Asche rauchloser Schießpulver mittels Komplexon III auf *Eriochromschwarz T* als Indikator, eventuell auf den Mischindikator Eriochromschwarz und Methylrot, ausgearbeitet.

Diese Methode ist rasch und verlässlich.

In die Redaktion eingelangt den 22. VI. 1955

## LITERATURA

1. Tomíček O., *Kvantitativní analyza*, Praha 1950. 2. Duval C., *Inorganic thermogravimetric analysis*, London 1953. 3. Jílek A., Koča J., *Vázková analyza a elektroanalyza III* (v tisku). 4. Snell F., Snell C., *Colorimetric methods of analysis II*, London 1949. 5. Kobrová M., *Chem. Listy* 48, 1167 (1954). 6. Kobrová M., *Chem. Listy* 48, 1255 (1954). 7. Přibil R., *Komplexony v chemické analyse*, Praha 1953. 8. Navarro J., *Chem. Zbl.* 125, 5584 (1954). 9. Malát M., Jeníčková A., Suk V., *Chem. Listy* 48, 663 (1954). 10. Večeřa Z., Bieber B., *Slévárenství* 3, *Práce československého výzkumu slévárenského* 2, 13 (1955).

Došlo do redakcie 22. VI. 1955