

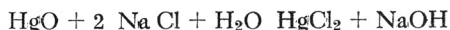
REFERATI

ODREĐIVANJE OTROVA KOJI SPRIJEČAVAJU RAST ORGANIZAMA U PODVODNIM BOJAMA

Kod određivanja sastava podvodnih boja najveću važnost treba polagati na slijedeće faktore: a) koja se količina najvažnijih otrova (ponajviše Hg, Cu i Zn) u određenom vremenu izlučuje na površini podvodne boje i prelazi u otopinu t. j. u morsku vodu; b) utjecaj kemijskog sastava komponenata podvodne boje na izlučivanje i otapanje otrova i sa time u vezi osiromašenje podvodne boje na otrovima; c) uslove stvaranja naliča; d) utjecaj pH i temperature morske vode na brzinu otapanja otrova u podvodnim bojama i e) letalne koncentracije otrova.

Poznata je činjenica, da se otrovne tvari podvodnih boja djelomično otapaju u morskoj vodi. Taj stupanj njihove topivosti je jedan od najvažnijih kriterija za kvalitet podvodne boje. U podvodnim bojama su upotrebljivi samo oni otrovi, čiji stupanj topivosti leži unutar određenih granica. Nalazi li se ta granica suviše visoko, postoji opasnost, da se nalič prebrzo iscrpi na otrovima. Kod toga se može desiti, da takav ostatak podvodne boje postane hraniva podloga za morske organizme, kod čega će nalič imati baš suprotan efekt t. j. neće štiti podvodnu površinu broda. Donja granica topivosti mora opet biti letalna i djelovati sigurno smrtonosno. Ova granica je naravno ovisna ne samo o topivosti, nego i o »jakosti« otrova. Tako na pr. Zn-soli imaju slabija toksička svojstva od Cu-soli, pa stoga moraju biti u podvodnim bojama Zn-soli koncentriranije od Cu-soli.

Određivanje topivosti najvažnijih otrova u podvodnim bojama vrši se na taj način, da se određena količina spojeva teških metala, koja se ispituje, mučka sa destiliranom vodom ili filtriranom morskom vodom u zatvorenoj staklenoj tikvici do zasićenja (gdjekada po nekoliko sati). Neotopljeno se zatim odfiltrira, te se u filtratu uobičajenim analitičkim metodama odredi otopljeni metal. Kod toga se ustanovilo, da je topljivost teških metala usko povezana uz ostalo sa koncentracijom soli u morskoj vodi, temperaturom vode, te veličinom pH. Ta topivost nije samo fizikalne nego i kemijske naravi. Tako na pr. kod otapanja HgO u morskoj vodi teče proces:



U časopisu Farbe und Lack Br. 10. od g. 1950. opisane su metode za ispitivanje tih malih količina otopljenih otrova. Autor preporučuje t. zv. ditizon metodu. Ditizon t. j. difeniltiokarbazon tvori sa velikim brojem teških metala kompleksne spojeve, koji su netopivi u vodi, ali lako topivi u organskim otapalima, koja se ne miješaju sa vodom, kao na pr. tetraklor-ugljikom ili kloroformom. Kod toga otapanja nastaje intenzivna boja, koja je proporcionalna količini otopljenog metala. Sama otopina ditizona u CCl_4 (20 mg/l CCl_4) je zelene boje. Sa Hg-spojevima daje ditizon narančastu boju, sa Cu-spojevima ljubičastu, a sa Zn-spojevima crvenu poput trešnje ili purpurnu. Međutim treba napomenuti, da ljubičastu boju pokazuju i spojevi Ni, Co, Cr i Sn, dok spojevi Pb, Cd i Tl daju crvenu boju, a Au i Bi-spojevi također su narančaste boje.

Određivanje teških metala sa ditizonom vrši se kolorimetrijski i volumetrijski. Radi velike osjetljivosti potrebno je držati se slijedećih uputa: a) smije se upotrebljavati isključivo 2 puta destilirana voda; b) za čišćenje laboratorijskog staklenog posuda ne smije se upotrebljavati kromsumporna kiselina, jer tragovi kroma ne daju se lako odstraniti sa stijenki stakla. Ovi tragovi daju sa ditizonom oboljenja slična bakrenim; c) Čišćenje staklenih posuda smije se vršiti sa 10%-tnom NaOH, a zatim se ispiru sa vrućom razrijeđenom HNO_3 , te konačno sa dva puta destiliranom vodom. Nadalje treba imati u vidu, da se i u morskoj vodi mogu nalaziti tragovi nekih od kovina, čija se prisutnost ispituje.

Analiza po ditizon postupku vrši se najbolje u staklenom cilindru sa brušenim čepom sadržaja 25 ml. U cilindar stavi se otopina metalne soli, koja se ispituje, i snažno se mučka 1 minutu sa otopinom ditizona (20 mg/l CCl_4). Napominje se, da

otopina ditizona mora biti svježe priređena. Za vrijeme mućkanja stvara se u CCl_4 -sloju kompleksni spoj ditizona i dotičnog teškog metala. Taj se onda odredi kolorimetrijski pomoću otopine poznate koncentracije soli dotičnog metala titracijom, dok se ne postigne u obim cilindrima jednaka boja.

Opisati ćemo sada metode ispitivanja najvažnijih otrova, koji se upotrebljavaju kao sastavni dio podvodnih boja: Hg, Cu i Zn. Najprije ćemo navesti postupak analize u slučajevima, gdje se pojedini od spomenutih otrova nalaze sami u podvodnoj boji, a zatim gdje se nalazi u smjesi.

Određivanje sadržaja žive. Otpipetira se 10 ml otopine koja se ispituje, te se zakiseli sa nekoliko kapi sumporne kiseline i mućka u cilindru sadržine 25 ml cca 1 minutu sa 1 ml otopine ditizona (20 mg/l CCl_4). Kod toga nastane u CCl_4 -sloju boja, koja rezultira iz zelene boje ditizona u suvišku i narančaste boje kompleksnog spoja ditizon-živa.

Nakon toga otpipetira se u drugi jednaki stakleni cilindar 10 ml dva puta destilirane vode i zakiseli se sa sumpornom kiselinom, pa se doda 1 ml otopine ditizona i promućka. Zatim se dodaje iz mikro-birete kap po kap otopine poznate koncentracije neke živine soli i mućka se za cijelo vrijeme dodavanja. Otopina živine soli dodaje se tako dugo, dok se ne postigne jednaka boja u oba cilindra. Iz dodane količine živine soli i količine uzetog oglećka izračuna se sadržaj na živi. Treba napomenuti, da kod ove kolorimetrijske filtracije smeta prisustvo Au, Pd, Sn, Bi i Cu.

Određivanje sadržaja bakra. Određuje se na sličan način kao kod žive. Otopina, koja se ispituje, zakiseli se sa sumpornom kiselinom po $\text{pH} = 3-4$. Boja CCl_4 -sloja je između ljubičaste (Cu-ditizonat) i zelene (višak ditizona). Smeta prisustvo Hg, Ag, Au, Co, Cd i Pd.

Određivanje sadržaja mješavine žive, bakra i cinka. Ako se u podvodnoj boji nalaze istovremeno sva tri navedena metala t. j. Hg, Cu i Zn postupa se na slijedeći način: Otopina, koja se ispituje, podijeli se u tri dijela i u svakom se dijelu posebno određuje Hg ili Cu ili Zn.

Najprije se odredi Hg na već opisani način. U otopini ditizona (CCl_4 -sloj) nastane boja, koja se sastoji iz smjese živinog, i bakrenog ditizonata, te boje slobodnog ditizona. Otopina, koja se ispituje, ponovno se mućka t. j. ekstrahira (nakon što se je CCl_4 -sloj odijelilo od otopine) sa ditizonom a sjedinjeni ekstrakti se peru sa 20 ml destilirane vode i izliju kvantitativno u lijevak za odjeljivanje. Zatim se doda 15 ml 1 n H_2SO_4 i 1 ml n/10 KMnO_4 i mućka se nekoliko minuta. Kod toga se odbojadiše CCl_4 -sloj, a Hg prelazi u otopinu permanganata. Dodatkom nekoliko kapi otopine hidroksilaminklorida (NH_2OH , HCl) reducira se sav permanganat (iščezne crvena boja). Postupak se ponovi, nakon čega se živa odredi na već opisani način sa otopinom ditizona, te kolorimetrijskom titracijom.

U drugom dijelu otopine određuje se Cu tako, da se otpipetira 10 ml otopine, koja se ispituje, i doda 2 ml svježe priređene 5%-tne otopine KJ. Kod toga se stvara kompleksni spoj $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KJ}$, koji ne reagira sa ditizonom. Kod toga treba paziti, da se ne dodaju prevelike količine KJ, jer utječu na Cu-ditizonat. Mućka li se sada tako priređena otopina sa otopinom ditizona, nastane boja od smjese Cu-ditizonata i slobodnog ditizona (ljubičasto zelena), iz koje se odredi Cu na već opisani način.

U trećem dijelu otopine određuje se Zn. Najprije se otopina zakiseli sa sumpornom kiselinom do $\text{pH} = 4$, pa se doda u suvišku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Da bi se dobila slabo kiseća otopina, koja je u ovom slučaju potrebna, puferuje se otopina sa acetatom. Treba paziti da se ne doda previše $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, jer i Zn naginje stvaranju kompleksnih soli. Na opisani način može se dokazati sadržaj Zn pored svih ostalih elemenata osim Co, Pd i Sn, ali ovi elementi ne dolaze kao sastavni dio podvodnih boja. Zn odredi se zatim kolorimetrijskom titracijom na već opisani način.

[Obradeno prema Farbe und Lack, 10 (1950) 435].

Sintetska sredstva za pranje u tekstilnoj industriji

Sintetski detergentski normalne proizvodnje neutralni su, te su ili kationaktivni ili anjoaktivni, ili nijesu jonaktivni. Najobičniji tipovi, koji se proizvode na veliko slični su sapunima, koji su anjoaktivni. Većina sintetskih detergenata lakše je topiva od sapuna, a kako ne hidroliziraju u vodi, mnogo se lakše ispiru.

Sve kapilarno-aktivne tvari, među koje spadaju i sapuni, imaju u molekuli kombinirane polarne i nepolarne skupine. Relativna ravnoteža jednih i drugih skupina određuje stupanj kapilarne aktivnosti nekog spoja. Kako raste dužina lanca nepolarnog ili hidrokarbonskog radikala, smanjuje se topivost spoja u vodi. Poželjno je, da sredstva, koja treba da služe kao detergentski, imaju nepolarni dio s relativno visokom molekularnom težinom, dok su bolja ona sredstva, koja treba da služe kao izrazita kvasila (sredstva za kvašenje), kad nepolarni dio ima relativno nisku molekularnu težinu.

Svojstva pjenjenja stoje u izravnom odnosu s topivošću i površinskom orijentacijom. Ako je neki produkt prelako topiv ili previše topiv, neće dati obilnu pjenu. U pravilu kapilaraktivni produkti tipa sredstva za pranje (detergentski) daju bolju pjenu, nego izraziti tipovi kvasila.

Sintetski kapilaraktivni produkti podijeljeni su na sedam klasa. U tablici koja se nalazi u originalnom članku prikazane su sve klase s tipičnim trgovačkim imenima, te su detaljno opisana posebno svojstva i upotreba svake od ovih sedam klasa: 1. alkil-aril sulfonati; 2. alkil sulfonati; 3. alkil sulfati; 4. sulfurirani monogliceridi; 5. sulfurirani i sulfonirani amidi; 6. nejonska sredstva; 7. kationaktivna sredstva.

(Rayon and Synthetic Textiles', 30 (1949) No. 11, p. 81; No. 12, p. 90)

M. ŽERDIK

Pranje vune pomoću sintetskih sredstava za pranje (detergenata)

Mogućnost upotrebe sintetskih detergenata za pranje sirove vune pobudilo je znatan interes, od kada su ona uvedena u praksu. Cijena sapuna je za posljednje dvije godine jako porasla, tako da je danas sapun skuplji od sintetskih sredstava za pranje.

Prije nego se razmotri samo pitanje pranja sirove vune, bit će zanimivo pregleđati raspoložive tipove sintetskih detergenata. Danas postoje tri glavna tipa a) sekundarni alkilni sulfati, na pr. tip Teepol; b) alkaril sulfonati, na pr. tip Santomerse; c) kondenzati alkilfenoletilenoksida, na pr. tip Lissapol N; prva dva tipa su anjoaktivna, dok treći nije jonaktivan. Tipovi a) i c) se najviše upotrebljavaju u Engleskoj, a tip b) u USA.

Pranje sirove vune veoma je komplikovan problem. Vrsta nečistoća (vunina mast, znoj, vegetabilne tvari, blato i t. d.) veoma se mijenjaju u širokim granicama, a daljnje poteškoće predstavlja prisutnost vapna.

Pri pranju sirove vune pomoću sintetskih sredstava najvažniji faktori su ovi: a) od bitne važnosti je ispravna koncentracija elektrolita u kupelji; b) zbog što veće ekonomičnosti treba da u glavnim kadama bude u kupelji slobodne sode; c) u kadama mora biti detergent ispravno upotrebljen i ova raspodjela mora se stalno održavati; d) dodatak sode i detergenata u kade mora biti upravo dovoljan, da se za vrijeme pranja koncentracija ne mijenja i e) temperatura kupelji mora biti dovoljno visoka.

Obzirom na točku a) definitivno je ustanovljeno, da dodatak elektrolita (na pr. soli) bilo kojemu detergentu snizuje njihovu sposobnost odstranjenja masti s vune. To je pitanje osobito razrađeno, te je dalje diskutirana funkcija sode u kupelji za pranje i napokon su dane definitivne preporuke za rad u pogonu.

Na kraju je raspravljeno pitanje otpadne vode, budući da se zbog više stabilnosti sintetskih detergenata obradba otpadne vode mora ponešto modifikirati.

(J. Soc. Dyers & Colourists, 66 1950) 101).

M. ŽERDIK

Brza analitička metoda za određivanje kemijskih promjena u pamuku i pamučnim proizvodima

Promjene (oštećenja), koje nastaju na pamuku prigodom različitih operacija, dugog uskladištenja, kuhanja, bijeljenja, mercerizacije, bojenja i apreture, mogu biti latentne naravi. Takve latentne promjene ne mogu se ustanoviti putem mjerenja pada čvrstoće, već samo mjerenjem viskoziteta otopine pamuka u kuoksamu (amonijakna otopina bakrenog oksida). Međutim ta je metoda dugotrajna, komplicirana i zahtijeva skupu aparaturu, pa stoga nije prikladna za manje laboratorije. Nova metoda može u većini slučajeva otkriti latentna oštećenja na pamučnom materijalu, a prednost joj je, da se materijal, koji se ispituje, ne mora usitniti, te se naknadno na njemu mogu istražiti lokalna oštećenja i druge pojave. Princip metode sastoji se u tome, da se razgrađena celuloza otapa u otopini natrijeva cinkata uz dodatak karbamida u mnogo većoj mjeri, nego oštećena celuloza. Tako novi pamučni materijal gubi obradbu u takvoj otopini 1—2% na težini, dok apretirane ili bojadisane tkanine, koje su prošle normalnu obradbu, gube najviše 4,5%. Prema tome, ako neki materijal pri obradbi u otopini natrijeva cinkata izgubi više od 4,5% težine, znak je, da je kemijski oštećen.

Analitički postupak. Matična otopina pripravlja se tako, da se u 9 dijelova ZnO doda 20 dijelova vode, dobro promiješa, zatim doda 20 dijelova NaOH i miješa tako dugo, dok se jedna kap smjese ne otapa bistro u vodi. Zatim se ohladi i doda 31 dio vode. Takva dvostruko jaka otopina je stabilnija od razrijeđene, i iz nje se ne izlučuju kristali cinkata. Uzorak od oko 5 g pamučnog materijala dobro se opere, oslobodi škrobne i druge apreture, suši i vagne. U 40 ml matične otopine doda se 50 ml hladne vode, pomiješa i uroni uzorak u otopinu, te se nekoliko minuta dobro prevrće i gnječi pomoću gumenog čepa nataknutog na stakleni štapić. Zatim se doda 10 g karbamida i nastavi gnječiti par minuta. Temperatura otopine padne od sobne na 17° C, pa treba pri svakom određivanju održavati istu temperaturu, budući da je topivost celuloze niža pri sniženoj temperaturi. Tekućina se odlije kroz Goochov-lončić (bez azbestnog uloška), uzorak u lončiću gnječi, da se odstrani što više tekućine, izvadi iz lončića i ponovno podvrgne istoj obradbi u svježoj otopini, kao i na početku. Kad se druga tekućina odlila, uzorak se obradi u razrijeđenom amonijaku (5 ml. konc. amonijaka i 20 ml. vode), tekućina odlije, zatim pere u 50 ml vruće vode (70—90° C), obradi sa 50 ml vrele 5%-ne otopine octene kiseline, te napokon s vrelom vodom. Te operacije su važne, da se potpuno odstrani cinak. Oprani se uzorak suši i vagne. Gubitak na težini, korigiran s 1,5% (to je težina, koju neoštećeni pamuk gubi pri obradbi) predstavlja gubitak oštećene celuloze uzorka.

Isti autor izradio je analognu metodu za određivanje sadržaja viskoze u smjesi s pamukom; za to određivanje otopina namjesto karbamida sadrži 10% amonijevog rodanida, koji manje potpomaže otapanje pamuka, nego karbamid.

Ove se otopine inače upotrebljavaju u industrijskom mjerilu za dobivanje otopina celuloze, koje služe za permanentne apreture pamučnih tkanina i druge svrhe.

(O. Heim, Am. Dyestuff Rep., 39 (1950) No. 13).

M. ZERDIK