

Wojciech NAREBSKI

Kompleksometryczna półmikroanaliza spinelu z Gierczyna

WSTĘP

Przykładem zastosowania kompleksometrii do półmikrooznaczeń może być omówiona w artykule metoda analizy chemicznej spinelu. Bodźcem do jej opracowania była próba ustalenia ilościowego składu spinelu cynkowego z okolic Gierczyna na Dolnym Śląsku. Kilka jego kryształków o łącznej wadze 0,045 g otrzymał autor od dr C. Harańczyka, który naturę tego minerału ustalił rentgenograficznie i optycznie oraz przeprowadził półilościową analizę spektralną spinelu. Wykazała ona obecność żelaza, glinu, magnezu, cynku i szeregu pierwiastków śladowych w podrzędnej ilości (C. Harańczyk, M. Skiba, 1961).

Metody kompleksometryczne znajdują coraz szersze zastosowanie w analizie minerałów i skał. Przyczyną tego zjawiska jest przede wszystkim ogromny rozwój tego nowego, niezmiernie obiecującego działu chemii analitycznej, umożliwiającego kilkakrotne skrócenie czasu analizy przy minimalnym zmniejszeniu dokładności, czemu zresztą powinno zaradzić wprowadzenie do laboratoriów automatycznych przyrządów do miareczkowania — titrometrów.

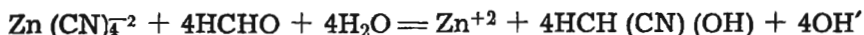
Wielką zaletą miareczkowania kompleksometrycznego jest również wyjątkowa czułość szeregu stosowanych wskaźników (szczególnie czerni eriochromowej), co umożliwia przeprowadzenie oznaczeń w skali półmikrochemicznej przy zastosowaniu bardzo rozcieńczonych roztworów wersenianu i niewielkich naważek badanej substancji. Fakt ten może mieć duże znaczenie przy badaniu chemicznym minerałów rzadkich i akcesorycznych, występujących w przyrodzie w niewielkich ilościach, co stwarza często poważną trudność przy zbieraniu odpowiedniej ilości do analizy.

Systematyczne badania autora nad różnymi wariantami postępowania analitycznego w stosunku do roztworów siarczanowych pierwiastków zawartych w spinelu ujawniły szereg trudności w wyborze możliwie prostego i dokładnego zarazem schematu analizy tego minerału. Podstawową trudność stanowi konieczność rozkładania spinelu przez stopienie z pirosiarczanem, które wprowadza do roztworu dużą ilość siarczanu potasu, utrudniającego dokładne strącenie żelaza i glinu w celu oddzie-

lenia ich od magnezu i cynku najdogodniejszą metodą E. A. Ostroumowa (1952). Jak wynika z badań tego autora, oddzielenie tych pierwiastków od siebie możliwe jest przez jednorazowe strącenie pirydyną żelaza i glinu z roztworu chlorkowego. Obecność większej ilości siarczanów powoduje tworzenie się przy hydrolizie zasadowych siarczanów Fe i Al zamiast ich tlenków uwodnionych i znacznie zmniejsza dokładność rozdzielania. Aby temu przeciwdziałać, przy zawartości K_2SO_4 nie większej niż 3 g na 200 ml, należy dodać czterokrotną ilość chlorku amonowego (E. A. Ostroumow, 1952, str. 39). Operacja ta stwarza jednak nową trudność. Obecność w roztworze tak dużych ilości soli amonowych uniemożliwia praktycznie oznaczenie oddzielonych w ten sposób magnezu i cynku wobec czerni eriochromowej znakomitej jako wskaźnik, ale niezmiernie czulej na zasolenie i obce domieszki oraz łatwo przez nie blokowanej. Wynikła zatem konieczność wydzielenia obu tych pierwiastków z silnie zasolonego roztworu. Jak wykazały próby, najdogodniejsze jest łączne wytrącenie magnezu i cynku okto-oksychinoliną z kolejnym wypraniem osadu do tlenków i rozpuszczeniem ich w słabym kwasie.

Oznaczenie żelaza i glinu w rozpuszczonym w kwasie osadzie wodorotlenków, jak również magnezu i cynku we wspólnym roztworze, nie stanowi już większego problemu analitycznego. Konieczne jest jednak zwrócenie szczególnej uwagi na bardzo ostrożną regulację pH przed miareczkowaniem żelaza i glinu ze względu na tworzenie przez ten ostatni pierwiastek bardzo trwałych hydroksykompleksów. Hydroksykompleksy te nie reagują następnie z wersenianem, co powoduje obniżenie wyników; fakt ten uszedł uwadze twórcy zastosowanej metody — I. Sajo (1955). Przy miareczkowaniu żelaza, które przeprowadza się do zaniku fioletoworóżowej barwy kompleksu monosalicylowego, należy bardzo uważać, aby zakończyć je dopiero w chwili wystąpienia czysto żółtego zabarwienia wersenianu żelazowego przy $pH = 2$. Najdokładniejsze wyniki otrzymuje się przy oznaczaniu żelaza metodą miareczkowania fotometrycznego.

W wyniku serii próbnych oznaczeń okazało się, że metoda E. G. Browna i T. J. Hayesa (1955) oznaczania we wspólnym roztworze magnezu i cynku nie jest dogodna. Najbardziej powtarzalne rezultaty otrzymuje się przy kolejnym miareczkowaniu wersenianem tych pierwiastków wobec czerni eriochromowej, wykorzystując tworzenie przez cynk jonu zespolonego z cyjankiem. Po oznaczeniu magnezu cyjanek daje się łatwo rozłożyć działaniem aldehydu mrówkowego (R. Příbil, 1953):



METODYKA

ODCZYNNIKI

1. Wersenian dwusodowy, roztwór 0,005 n · 1,86 g odczynnika na litr. Roztwór nastawiamy na 0,05 n $CaCl_2$, który otrzymujemy przez rozpuszczenie 5,0045 g wysuszonego $CaCO_3$ cz.d.a. w 10 ml 2 n HCl i rozcieńczenie do litra. Pobieramy pipetą 3×5 ml tego roztworu, przenosimy do kolbek stożkowych, rozcieńczamy wodą, wysypujemy po pół łyżeczki wodorotlenku potasowego (pastylki), dodajemy 1 ml 2 n KCN, szczyptę

kalcesu lub mureksydu i miareczkujemy do czysto niebieskiej (przy mureksydzie fioletowej) barwy.

2. Chlorek cynku, roztwór około 0,005 n · 0,327 g cynku cz.d.a. rozpuszczamy w 5 ml (1 : 5) HCl i rozcieńczamy do litra.

3. Kwas salicylowy, roztwór alkoholowy 5%.

4. 3,3-dwumetylonafitydyna, roztwór 1% w kwasie octowym.

5. Żelazocyjanek potasu, roztwór wodny 10% (trwały przez tydzień).

6. Żelazocyjanek potasu, roztwór wodny 1% (trwały przez miesiąc).

7. Bufor octanowy (pH = 5,5) · 500 g octanu amonu i 20 ml kwasu octowego lodowatego w 1 l.

8. Bufor amoniakalny (pH = 10) · 67,5 g chlorku amonu i 570 ml stężonego amoniaku w 1 l.

9. Cyjanek potasu, roztwór 2 n.

10. Aldehyd mrówkowy, roztwór 40%.

11. Czerń eriochromowa T. Mieszanina 1 : 100 z NaCl.

12. Pirosiarczan potasu.

13. Pirydyna, roztwór wodny 20%.

14. octo-oksychinolina, roztwór 5% w 2 n kwasie octowym.

15. Rozcieńczony kwas solny i amoniak.

16. Chlorek amonu.

PRYZRZĄDY

Biureta automatyczna ze zbiorniczkiem i podziałką co 0,05 ml, mieszalnia elektromagnetyczna, tygiel kwarcowy, spektrofotometr.

PRZYGOTOWANIE I STOPNIENIE PRÓBKII

Dokładnie oczyszczone od ewentualnych domieszek kryształki spinelu rozgniatamy bardzo ostrożnie w moździerzu Abicha. Ze względu na doskonałą łupliwość minerału rozcieranie jest zbyteczne, ponieważ może spowodować zanieczyszczenie próbki żelazem. Niewielką część próbki należy poddać analizie spektralnej w celu uzyskania ogólnych danych o składzie spinelu. Otrzymany proszek w ilości około 0,050 g odważamy bardzo dokładnie w niewielkim tyglu kwarcowym, do którego dodajemy następnie około 5 g pirosiarczanu potasowego i stapiamy bardzo ostrożnie zwiększając stopniowo płomień palnika aż do uzyskania zupełnie jednorodnego, klarownego stopu, który rozpuszczamy następnie w gorącej wodzie z dodatkiem paru mililitrów rozcieńczonego kwasu solnego.

ODDZIELANIE ŻELAZA I GLINU OD MAGNEZU I CYNKU

Otrzymany roztwór przelewamy do zlewki o pojemności 250 ml, dodajemy około 10 g (3 łyżeczki) chlorku amonowego, ogrzewamy do wrzenia, utleniaemy żelazo przez dodanie 1 ml stężonego HNO₃ i zobojętniamy bardzo ostrożnie rozcieńczonym amoniakiem do wystąpienia słabego zmętnienia, które rozpuszczamy w paru kroplach rozcieńczonego HCl. Otrzymany w ten sposób obojętny roztwór ogrzewamy znowu do wrzenia, a następnie strącamy żelazo i glin pirydyną, wlewając ten odczynnik cienką strugą, a po pojawieniu się osadu — kroplami, intensywnie mieszając bagietką do całkowitego wytrącenia się uwodnionych tlenków. Do-

dajemy 10÷15 ml pirydyny w nadmiarze, roztwór zagotowujemy i stawiemy na łaźni wodnej do całkowitej koagulacji i opadnięcia osadu. Wytrącony osad odsączamy przez miękki sączek i przemywamy kilkakrotnie gorącym roztworem, zawierającym 2 g chlorku amonu i 3 ml pirydyny na 500 ml (należy sprawdzić jego obojętność papierkiem wskaźnikowym). Przemyte tlenki uwodnione przenosimy wraz z sączkiem do zlewki z gorącym, rozcieńczonym kwasem solnym i po rozpuszczeniu osadu przelewamy roztwór przez sączek do kolbki miarowej o pojemności 100 ml.

OZNACZANIE ŻELAZA I GLINU

Do roztworu zawierającego chlorki żelaza i glinu dodajemy 1 ml roztworu kwasu salicylowego. Jeśli roztwór nie jest zbyt kwaśny, pojawia się przy tym jasnofioletowe zabarwienie monosalicylowego kompleksu Fe^{+3} . Optymalna kwasowość roztworu przy kompleksometrycznym oznaczeniu żelaza opisywaną metodą wynosi $pH = 2$. Monosalicylan żelazowy wykazuje wtedy maksymalne zabarwienie, co ułatwia ścisłe uchwycenie końca miareczkowania. W roztworze kwaśniejszym barwa roztworu wskutek częściowego rozkładu kompleksu jest słabsza, a przy $pH > 4$ roztwór przybiera zabarwienie czerwone, wywołane tworzeniem się dwusalicylanu żelazowego. Ponadto wersenian zaczyna już reagować z glinem i istnieje niebezpieczeństwo lokalnego tworzenia się hydroksykompleksów. Przy $pH > 8$ roztwór przybiera barwę żółtą wskutek tworzenia się kompleksu żelazowo-trójsalicylowego (A. K. Babko, A. T. Pilipienko, 1951, str. 159). Dlatego regulację kwasowości roztworu przed oznaczeniem Fe i Al przeprowadzać należy bardzo ostrożnie, wkraplając rozcieńczony amoniak (stosowanie rozcieńczonego ługu jest niedopuszczalne) najlepiej z biuretki przy intensywnym mieszanii, aby uniknąć lokalnego przealkalizowania roztworu, kontrolując pehametrem lub papierkiem wskaźnikowym i bacznie obserwując barwę kompleksu salicylowego. Po uzyskaniu $pH = 2$ przenosimy roztwór na łaźnię wodną, ogrzewamy do około $60^{\circ}C$ i miareczkujemy wersenianem do przejścia barwy jasnofioletowej w czysto żółtą. Ze względu na pewną trudność ścisłego uchwycenia punktu końcowego bardzo wskazane jest przeprowadzenie tego miareczkowania fotometrycznie za pomocą spektrofotometru (P. B. Sweetser, C. E. Bricker, 1953).

Po odmiareczkowaniu żelaza przystępujemy do oznaczenia glinu. Ponieważ reakcja tworzenia się wersenianu tego pierwiastka przebiega szybko dopiero w temperaturze wrzenia, stosuje się tu zazwyczaj odwrotne miareczkowanie. W tym celu do roztworu ze związanym w kompleksionian żelazem dodajemy nadmiar wersenianu (z takim wyliczeniem, aby wynosił on 5÷10 ml), wlewamy 10 ml buforu octanowego, ogrzewamy na palniku i gotujemy 3 min., po czym studzimy w strumieniu wody i rozcieńczamy zimną wodą do objętości 200÷250 ml. Następnie po dodaniu 3 kropli roztworu żelazicyjanku, 1 kropli żelazocyjanku i 3 kropli dwumetylo-naftydyny odmiareczkujemy nadmiar kompleksonu solą cynku do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Jednocześnie ustalamy stosunek objętości roztworów wersenianu i soli cynku oraz poprawkę na wskaźnik (zazwyczaj około 0,2 ml), który reaguje na

zmianę potencjału redokсового z pewnym opóźnieniem. W tym celu do kolbek stożkowych pobieramy 3×10 ml roztworu wersenianu i 100 ml wody, a do dwóch erlenmajerek około 100 ml samej wody, dodajemy po 10 ml buforu octanowego, zagotowujemy, studzimy i rozcieńczamy zimną wodą do objętości 200 ml. Następnie wkraplamy identyczne jak poprzednio ilości wskaźników redokсовых i miareczkujemy solą cynku jak wyżej. W razie przemiareczkowania można bardzo ostrożnie i powoli odmiareczkować wersenianem nadmiar cynku do zaniku różowej barwy. Reakcja jest odwracalna, ale w tym kierunku przebiega bardzo wolno.

FOTOKOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE ŻELAZA

Jeżeli zawartość żelaza w badanym spinelu jest niewielka, dokładniejsze wyniki daje fotokolorymetryczne oznaczenie tego pierwiastka w części roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie uwodnionych tlenków Fe i Al w kwasie solnym (np. 25 ml z kolbki o pojemności 100 ml). Jest ono również wskazane przy sprawdzaniu wyniku kompleksometrycznego oznaczenia tego pierwiastka, zwłaszcza wtedy, gdy z braku przyrządu przeprowadzono je nie fotometrycznie, lecz wizualnie.

ODCZYNNIKI

1. Kwas sulfosalicylowy. 10 g odczynnika i 20 g urotropiny rozpuszczamy w 100 ml wody.

2. Bufor octanowy ($\text{pH} = 5,5$).

Część roztworu chlorkowego żelaza i glinu odpipetowujemy do kolbki miarowej o pojemności 50 ml, zadajemy 5 ml odczynnika (1), a następnie dodajemy buforu do ustalenia się czerwono-brązowej barwy. Rozcieńczamy wodą do kreski, mierzymy ekstynkcję przy 500 m μ i porównujemy z krzywą wzorcową. Przy większej naważce i wyższej zawartości glinu należy dodatkowo na każde 5 mg Al dodać po 1 ml odczynnika (1).

OZNACZANIE CYNKU I MAGNEZU

Ponieważ przesącz po oddzieleniu żelaza i glinu zawiera dużą ilość soli amonowych, zamiast pozbyć się ich przez kłopotliwe i długotrwałe odparowanie strącamy oba te pierwiastki łącznie octo-oksychinoliną. W tym celu roztwór lekko zakwaszony rozcieńczonym kwasem solnym, ogrzewamy do około 80°C , dodajemy 5÷10 ml octo-oksychinoliny, po czym ostrożnie alkaliczujemy roztwór amoniakiem, stale mieszając. Sól cynkowa strąca się już od $\text{pH} = 5$, magnezowa zaś od $\text{pH} = 9$. Po całkowitym wytrąceniu się magnezu dodajemy jeszcze 5 ml stężonego amoniaku i odstawiamy roztwór do całkowitego ostygnięcia i opadnięcia osadu. Po 1,5 godz. osad odsączamy, przemywamy parę razy zimną wodą, suszymy, bardzo ostrożnie spalamy w tyglu porcelanowym (nie platynowym — cynk w osadzie!), wyprażamy i otrzymamy tlenki rozpuszczamy w paru mililitrach rozcieńczonego kwasu solnego. Otrzymany roztwór rozcieńczamy do około 100 ml, dodajemy 5÷10 ml buforu amoniakalnego ($\text{pH} = 10$), 2 ml 2 n KCN, szczyptę czerni eriochromowej i odmia-

reczkowujemy magnez do wystąpienia czysto niebieskiej barwy. Następnie dodajemy parę mililitrów roztworu aldehydu mrówkowego. Wskutek rozkładu jonu zespolonego $Zn(CN)_4^{2-}$ roztwór zabarwia się znowu na czerwono, a uwolniony cynk odmiareczkowujemy wersenianem analogicznie jak magnez.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy zastosowaniu proponowanej metody otrzymuje się zupełnie powtarzalne wyniki, pozwalające na ustalenie wzoru krystalochemicznego badanego spinelu z dokładnością do około 0,1%.

Muzeum Ziemi PAN
Nadesłano dnia 18 maja 1961 r.

PIŚMIENNICTWO

- БАВКО А. К., ПИЛИПЕНКО А. Т. (1951) — Колориметрический анализ. Москва, Ленинград.
- BROWN E. G., HAYES T. J. (1953) — The simultaneous volumetric determination of zinc and magnesium using disodium dihydrogen ethylenediamine-tetraacetate. I. The use of selective pH control, II. The use of zinc, ferrocyanide, ferricyanide redox system. *Anal. chim. Acta.*, 9, p. 1—7. Amsterdam, London.
- HARAŃCZYK C., SKIBA M. (1961) — Gahnite from the tin-bearing zone Krobica—Gierczyn—Przeznica in Lower Silesia. *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 9 (3), p. 149. Warszawa.
- ОСТРОУМОВ Е. А. (1952) — Новые методы химического анализа с применением органических оснований. Москва.
- PRIBIL R. (1953) — Komplexony v chemické analýze. *Čslov. Akad. Véd. Praha.*
- SAJO I. (1955) — Eine neue Methode zur Schnellanalyse der Silikate, Gesteine usw. III. Schnellbestimmung des Aluminiums mit einer komplexometrischen Methode. *Acta chem. Acad. Sc. Hung.*, 6, nr 3—4, p. 251—256. Budapest.
- SWEETSER P. B., BRICKER C. E. (1953) — Spectrophotometric titrations with EDTA. I. Determination of Fe, Cu, Ni. *Anal. Chem.*, p. 259—260. Washington.

Войцех НАРЕМБСКИ

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ ШПИНЕЛИ ИЗ ГЕРЧИНА

Резюме

В статье рассматривается метод полумикрохимического анализа магнезиально-цинковой шпинели из Герчина в Судетах, дающего возможность количественного определения железа, алюминия, магния и цинка в навесках 0,025—0,050 г. Измельченная шпинель сплавляется с пиросульфатом

калия в кварцевом тигеле и сплав растворяется в воде с небольшой примесью HCl. Железо и алюминий отделяются от магния и цинка пиридином с прибавлением 10 г хлорида аммония по методу Е. А. Остроумова. Осадок полтораокисей растворяется в разбавленном HCl и при pH = 2 комплексометрически титруется железо с салициловой кислотой, а затем — алюминий по несколько модифицированному методу Шайо. Особенное внимание следует обратить на точность и тонкость регулирования кислотности раствора, так как алюминий очень легко образует прочные гидроксидные комплексы. Железо лучше всего определять спектрофотометрическим титрованием или, при его незначительном содержании — фотоколориметрически. В фильтрате, содержащем избыток солей аммония, магний и цинк выделяется окто-оксихинолином, осадок прокаливается до получения окислов, которые растворяются в разбавленной соляной кислоте. В полученном растворе цинк буферизируется цианидом, а магний определяется комплексометрически с эриохромом черным. После разложения цианидного комплекса формальдегидом определяется цинк.

Wojciech NARĘBSKI

COMPLEXOMETRIC SEMMICROANALYSIS OF SPINEL FROM GIERCZYN

S u m m a r y

The author describes his method of semimicrochemical analysis of the zinc-magnesium spinel from Gierczyn in the Sudeten, by which method the quantitative determination of iron, aluminium, magnesium and zinc (and manganese if present), became possible using a very small specimen of this mineral (0.025—0.050 g). He fused the powdered spinel in a quartz crucible with pyrosulphate, and dissolved the fused material in water slightly acidified with hydrochloric acid. In this manner, iron and aluminium were separated from magnesium and zinc by a single precipitation with pyridine, after adding 10 g ammonium chloride (due to the high content of sulphate in the solution). The washed precipitate is dissolved in weak hydrochloric acid and the iron content is determined by complexometric titration with salicylic acid as indicator, after the acidity has been adjusted very accurately to pH = 2. Aluminium is subsequently determined in the same solution by titrating excess of EDTA added with zinc salt in the presence of ferro- and ferricyanide and dimethylnaphthidine (Sajo 1955). It is recommended to carry out the alkalization of the solution by means of an acetic buffer very carefully in order to avoid the formation of hydroxycomplexes of aluminium. For determining the iron content it is advisable to titrate photometrically; extremely small amounts of iron should be determined by the photocolometric method with the use of sulphosalicylic acid.

From the filtrate containing large amounts of sulphates and ammonium salts, magnesium and zinc are precipitated by means of 8-oxyquinoline. The precipitate is carefully calcined, and the oxides obtained are dissolved in weak hydrochloric acid. In this solution, zinc is complexed by cyanide, and the magnesium is titrated with an EDTA solution in the presence of Eriochrome Black. Subsequently, zinc is analogically determined in the same solution, after decomposition of its cyanide complex by means of formaldehyde.