

METODY PRACY – RACJONALIZACJA

POSTĘP TECHNICZNY

MARIAN AXT

SZYBKOŚCIOWA I DOKŁADNA METODA OZNACZANIA TYTANU W MINERAŁACH*

Spośród bardzo licznych sposobów wagowych oznaczania tytanu najczęściej stosowane są metody przy pomocy hydrolizy. Metody te są jednakże mało dokładne, a poza tym są bardzo pracochłonne. Hydroliza w obecności SO_2 wymaga długiego gotowania (przez kilka godzin) i mimo to strącanie nie zawsze jest ilościowe. Różnica wyników między dwoma oznaczeniami wynosi nierzadko 10%, zwłaszcza w minerałach bogatych w tytan.

Hydroliza przy pomocy tiosiarczanu sodu wymaga przynajmniej potrójnego strącania, aby otrzymać osad wolny od żelaza. Jeżeli oznaczenie tytanu kończy się metodą objętościową, minimalne ilości żelaza zawarte w osadzie poważnie zniekształcają wyniki analizy, mnożnik bowiem z żelaza na tytan wynosi 1,433. Nadto bardzo powolne sączenie osadu wymaga niezmiernie dużo czasu, a kilkakrotne strącania są przyczyną poważnych błędów.

Spośród metod objętościowych, przy których pomocy można dokonać oznaczenia tytanu w obecności żelaza, najciekawsza jest bez wątpienia metoda Knechta i Hibberta (1). Autorzy ci posługują się roztworami mianowanymi chlorku żelaza i alunu żelazowego. Naszym celem było zastosowanie do tych oznaczeń mianowanych roztworów nadmanganianu albo dwuchromianu.

Skorzystaliśmy z ciekawego spostrzeżenia a mianowicie, że chlorek cynawy nie redukuje Ti^{++} , natomiast redukuje żelazo. Można więc łatwo oznaczać żelazo w obecności tytanu.

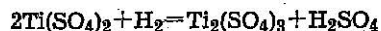
Kilka naszych doświadczeń w zupełności potwierdziło te spostrzeżenia. Do roztworu chlorku żelazowego o znanym mianie dodaliśmy rozmaite ilości roztworu siarczanu tytanowego. Mieszanie tych roztworów zredukowaliśmy chlorkiem cynawym. Jak widać z poniższych danych, ilość ml dwuchromianu potasu użytego do miareczkowania pozostała praktycznie ta sama.

TiO_2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1N
0,000	21,3
0,200	21,2
0,500	21,3

Można więc stosować prostą, szybkościową i dokładną metodę oznaczenia objętościowego tytanu w badanych minerałach w obecności żelaza. (Mangan, który występuje czasami w drobnych ilościach w ilmenicie, nie przeszkadza oznaczeniu, gdyż ani nadmanganian, ani dwuchromian w środowisku kwaśnym nie utlenia go).

ZASADA METODY

Tytan czterwartościowy redukuje się do trójwartościowego przy pomocy amalgamatu cynku, jak wskazuje równanie:



Jednocześnie ulega redukcji żelazo.

Chlorek cynawy nie redukuje soli tytanowych, natomiast redukuje sole żelazowe.

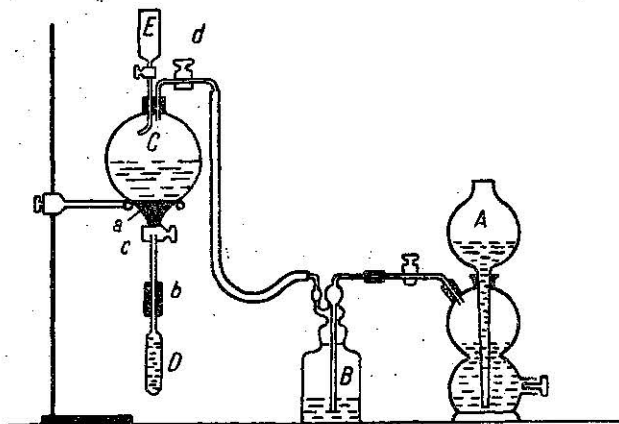
* Artykuł niniejszy drukowany był w belgijskim czasopiśmie „Ingénieur Chimiste” t. XIX, marzec-kwiecień 1935 r. Pomimo upływu 20 lat artykuł powyższy niewiele stracił na aktualności, zwłaszcza że opisana w nim metoda jest mało znana polskim analitykom.

Zamieszczając tłumaczenie niniejszego artykułu, pragniemy jednocześnie podkreślić pionierski wkład pracy Polaka nad uproszczeniem i przyspieszeniem oznaczania tytanu w minerałach (red.).

Sole żelazowe utleniają Ti_2O_3 do TiO_2 , natomiast są w praktyce bez wpływu na sole żelazowe. Można więc zredukować żelazo i tytan przy pomocy amalgamatu cynku i utlenić przy pomocy soli żelazowej. Miareczkujemy przy pomocy nadmanganianu potasowego i przeliczamy tytan i żelazo jako żelazo. Na specjalnej próbie redukuje się żelazo przy pomocy chlorku cynawego w sposób wiadomy i miareczkuje przy pomocy dwuchromianu potasu. Ilość żelaza odejmuje się od pierwszego wyniku, różnicę zaś przelicza się na TiO_2 .

METODA OZNACZANIA

Naważkę (1 g) minerału bardzo dokładnie utartą w moździerzu agatowym przenosi się do tygla platynowego. Dodaje 5 do 6 g wodosiarczanu potasowego i ogrzewa w piecu muflowym w temperaturze ok. 900°C przez 10–15 minut. Po ochłodzeniu wkłada się tygielek do zlewki zawierającej 100 ml wody + 20 ml H_2SO_4 (66 Bé) i ogrzewa aż do otrzymania klarownego roztworu.



A: Aparat Kippa do CO_2
 B: Płuczka
 C: Rozdzielacz poj. 500 cm^3
 D: Ampułka poj. 20 cm^3 z 2% roztworem H_2SO_4
 E: Wkrapłacz
 a: Amalgamat cynkowy
 b: połączenie rurką kaucz. grubościenną

Jeżeli wymagane jest oznaczenie krzemionki, należy sączyć, przemyć osad, wyprażyć i ważyć. Próby czystości krzemionki dokonuje się w sposób wiadomy przy pomocy $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Przesącz zlewa się do kolby o pojemności 200 ml i po ochłodzeniu dopełnia się do kreski wodą. W 100 ml przesączu, tj. 0,5 g, oznacza się tytan i żelazo razem wg metody podanej (3) w „Nr 844 H der Liste Reichsausschub für Lieferbedingungen (RdL) beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit (RKW)”. Należy posługiwać się aparatem zalecanym w metodzie oryginalnej. Rysunek wyjaśnia dostatecznie sposób manipulacji. CO_2 należy przepuścić przez płuczkę zawierającą roztwór sody celem zobojętnienia śladów HCl , które mogłyby wpłynąć ujemnie na wyniki przy miareczkowaniu nadmanganianem potasu.

Wprowadzenie kwasu siarkowego 2% do ampułki D, którego rola polega na przemyciu amalgamatu, udaje się bez trudności, wprowadzając kwas kroplami rurką zlewką skrzywioną wkraplacza E, jak wskazuje rysun-

nek. Można również napełnić ampułkę D kwasem przed połączeniem jej z rozdzielaczem. Należy wówczas tylko uzupełnić kilkoma kroplami kwasu dwuprocentowego, aby upewnić się, że nie ma pozostałych pęcherzyków powietrza. Po zmontowaniu aparatu zamyka się kran C, wprowadza 10–15 ml amalgamatu cynku i 50 ml badanego roztworu podgrzanego uprzednio w zlewce do 50°C. Zlewkę przemywa się niewielką ilością wody. Przepuszcza się w ciągu kilku minut strumień CO₂ celem opróżnienia z powietrza rozdzielacza C, zamyka kran d, i odłącza rozdzielacz. Rozdzielacz z zawartością należy potrząsać energicznie w ciągu 5 do 10 minut.

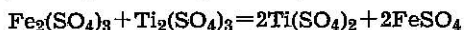
Można zauważyć, że kolor zielonawy znika bardzo szybko dzięki redukcji żelaza, po czym roztwór przybiera barwę fioletową, charakterystyczną dla soli tytanowych.

Otwiera się kran C i przy pomocy lekkich wstrząsów przeprowadza się amalgamat do ampułki D. Amalgamat jest najzupełniej przemyty z roztworu tytanu.

W ampułce D nie ma ani śladu tytanu, tak że bardzo czuła reakcja przy pomocy wody utlenionej daje wynik negatywny.

Odłączyć ampułkę D i przez wkraplacz E wprowadzić 20 ml 5% roztworu azynu żelazowo-amonowego. Kolor fioletowy znika szybko dzięki utlenieniu soli Ti₂O₃ na TiO₂. Miareczkuje się w rozdzielaczu przy pomocy nadmanganianu potasu O, 1N.

Miano żelaza roztworu nadmanganianu pomnożone przez 1,433 daje miano tytanu wg równania:



Ani redukcja, ani miareczkowanie nie przedstawiają najmniejszych trudności i praca jest niezmiernie szybka, jeśli analityk przestrzega dokładnie wyżej podanego przepisu.

W pozostałych 100 ml oznacza się żelazo. W tym celu dodaje się 10 ml kwasu siarkowego 50%, gotuje się i kroplami wprowadza się chlorek cynawy aż do odbarwienia roztworu. Rozcieńcza się do 300 ml zimną wodą destylowaną i usuwa nadmiar chlorku cynawego przy pomocy nasyconego na zimno roztworu chlorku rtęciowego. Żelazo miareczkuje się dwuchromianem potasowym.

U w a g a: Roztwór po redukcji chlorkiem cynawym staje się zupełnie bezbarwny; gdyby minimalne ilości TiO₂ uległy redukcji, roztwór zabarwiłby się natychmiast na fioletowo.

PRZYGOTOWANIE ODCZYNNIKÓW

- a) Amalgamat cynku: w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej ogrzewa się 200 g rtęci, 6 g cynku w granulach i kilka ml kwasu siarkowego stężonego aż do kompletnego rozpuszczenia cynku. Przed użyciem należy odfiltrować kryształki amalgamatu przez sączek przedziurawiony.
- b) roztwór azynu żelazowego. Produkt techniczny poddaje się próbie na nadmanganian potasu.

Przykład. Pierwsze miareczkowanie przy pomocy nadmanganianu potasu.

Miano nadmanganianu potasu:

$$1 \text{ ml} = 0,00788 \text{ Fe}$$

$$\text{Ilość ml użyta: } 41,3$$

$$0,00788 \times 41,3 \times 200 = 65,08$$

$$\text{Fe w } \% = 65,08$$

Drugie miareczkowanie przy pomocy dwuchromianu.

Miano dwuchromianu:

$$1 \text{ ml} = 0,01481 \text{ Fe}$$

$$\text{Ilość ml użyta: } 12,2$$

$$0,01481 \times 12,2 \times 200 = 36,13$$

Rzeczywista wartość żelaza w mineralu

$$65,08 - 36,13 = 28,95$$

$$28,95 \times 1,433 = 41,48$$

Zawartość TiO₂ w mineralu 41,48%

U w a g a: Opisaną metodą, niezmiernie prostą, można wykonać analizę ilmenitu oznaczając krzemionkę, żelazo i tytan w ciągu trzech godzin.

Metoda może być stosowana do oznaczenia tytanu również w obecności glinu lub cynkonu. Ponieważ cyrkon czterowartościowy nie redukuje się w roztworach, można go zawsze oznaczyć przez różnicę ze strąconych wodorotlenków.

U w a g a: Celem sprawdzenia metody wykonano wiele prób bądź to na minerałach tytanu, bądź to na mieszaninach sztucznych żelaza i tytanu.

Oto kilka wyników:

Mieszanina żelaza i tytanu:

	Teoria		Oznaczano	
	TiO ₂	Fe	TiO ₂	Fe
Próba 1	0,230	0,250	0,228	0,248
Próba 2	0,186	0,100	0,184	0,100
Próba 3	0,186	0,200	0,185	0,1999
Ilmenit				
		TiO ₂		Fe
Próba 1		54,80%		26,30%
Próba 2		54,90		26,26
Próba 3		54,90		26,20

L I T E R A T U R A

1. Pascal Paul — Traité de chimie minerale, t. V, 1932.
2. Meurice Albert — Cours d'analyse quantitative des matières minerales. Paris 1923, s. 312.
3. Meurice Albert — Cours d'analyse quantitative des produits des industries chimiques. Paris 1933, s. 341.