MARIAN AKST

ANALIZA PIASKU CYRKONOWEGO

STRESZCZENIE

Stapianie sodą kaustyczną doprowadza do zupełnego rozłożenia piasku cyrkonowego w ciągu paru minut. Metodą odparowania do wydzielenia się białych dymów kwasu siarkowego otrzymuje się doskonałe wyniki na zawartość krzemionki.

Metoda za pomocą arsenianu amonu pozwala na oznaczenie z dużą dokładnością tlenku cyrkonu. Metoda ta może być stosowana i do innych minerałów cyrkonu, jak: baddeleit, cyrkit.

Krzemian cyrkonu ZrO_2SiO_2 znany jest pod nazwą cyrkonu. Skład teoretyczny ZrO_2 — 67,2%; SiO_2 — 32,8%. W praktyce znajdują się w minerale różne zanieczyszczenia głównie w formie tlenków żelaza, glinu i tytanu. Oto np. skład piasku cyrkonowego bardzo czystego:

tlenek cyrkonu	(ZrO_2)	65,88%
krzemionka	(SiO_2)	33,16%
tlenek tytanu	(TiO_2)	0,15%
tlenek żelaza	(Fe_2O_3)	0,12%
tlenek glinu	(Al_2O_3)	0,30%
tlenek wapnia	(CaO)	0,06%
ziemie rzadkie		0,21%
strata podczas prażenia		0,10%
		99,98%

Cyrkon spotyka się we wszelkiego rodzaju skałach, głównie zaś w skałach granitowych i sjenitowych. W postaci agregatów, kryształów mikroskopijnych cyrkon znajduje się w niektórych skałach Brazylii. Dzięki swej twardości, odporności i wysokiemu ciężarowi właściwemu, cyrkon gromadzi się we wszystkich piaskach aluwialnych pochodzących ze skał krystalicznych.

Piasek cyrkonowy stanowi przedmiot naszych badań. Rozłożenie minerałów cyrkonowych jest rzeczą dość delikatną. Gdy tlenki naturalne (baddeleit) rozpuszczają się w kwasach nieorganicznych dość łatwo, to w wypadku rozłożenia piasku cyrkonowego napotyka się na duże trudności, nawet kwas fluorowodorowy nie atakuje krzemionki cyrkonu.

Spośród wszystkich topników zazwyczaj używanych zastosowano jako najlepszy — sodę kaustyczną. Topnik ten pozwala na rozłożenie 1 g piasku cyrkonowego w ciągu 5 minut w temperaturze dość niskiej (600° C). Zaleca się użycie sody, gdyż jon potasowy może powodować w środowisku kwasu siarkowego utworzenie się nierozpuszczalnego podwójnego siarczanu Zr i K.

Badając skład piasku cyrkonowego można zauważyć, że obok ± 99% cyrkonu (ZrO_2SiO_2) zanieczyszczenia mieszczą się w granicach 1%. Dla uniknięcia błędów zaleca się pracować ze specjalnymi naważkami, ilekroć jest wymagane dokładne oznaczenie zanieczyszczenia. Na ogół wyniki otrzymywane w analizach piasku cyrkonowego są zbyt wysokie z powodu trudności w dokładnym oznaczaniu cyrkonu (Zr) i krzemionki (SiO_2). Metoda niniejsza miała na celu pokonać te trudności i na ogół otrzymano wyniki zadowalające.

METODA

W tygielku niklowym stapia się 10 g sody kaustycznej i wprowadza się 1 g piasku cyrkonowego dokładnie utartego w moździerzu agatowym. Zawartość ogrzewa się do temperatury ok. 600° C przez 5 minut. Po oziębieniu tygielek umieszcza się w parownicy zawierającej 50 ml ciepłej wody i pomagając sobie pręcikiem platynowym (unikać pręta szklanego) odczepia się strumieniem ciepłej wody z tryskawki nierozpuszczalny cyrkonian sodu znajdujący się na dnie tygielka. Tygielek wyjmuje się z parownicy, do której dodaje się 100 ml kwasu siarkowego 25-% (objętościowo). Ogrzewa w łaźni piaskowej do wydzielenia białych dymów, lecz nie do suchości. Po oziębieniu dodaje się 20 ml wody, ogrzewą się do 100° C, sączy i przemywa wodą zakwaszoną (1% H_2SO_4).

Osad nierozpuszczalny (SiO_2) praży się w tygielku platynowym i waży. Krzemionkę tę zadaje się kilkoma kroplami kwasu siarkowego i kilkoma mililitrami kwasu fluorowodorowego. Odparowuje się do suchości, praży się w temperaturze 900° C, a ewentualną pozostałość nierozpuszczalną waży się i odlicza od wagi krzemionki, po czym wprowadza się 5 ml H_2SO_4 i podgrzewa się do wydzielenia się obfitych białych dymów. Po oziębieniu rozcieńcza się wodę i dodaje się do przesączu krzemionki. Na ogół rzadko się zdarza, aby z krzemionką przedostał się cyrkon.

Oznaczenie ZrO_2. Przesącz z krzemionki przenosi się do kolby o pojemności 500 ml i dopełnia się do kreski. Za pomocą pipety odmierza się 100 ml roztworu (tj. 0,2 g minerału) do zlewki o pojemności 600 ml, dodaje się 5 ml 3-procentowej wody utlenionej, 300 ml gorącej wody, podgrzewa się do 100° C i strąca cyrkon za pomocą nieznacznego nadmiaru amoniaku. Stan wrzenia utrzymuje się w ciągu 2 minut, po czym filtruje się. Osad przemywa się ciepłą wodą (przesącz i wody z przemycia należy zachować) i za pomocą 5-procentowego ciepłego kwasu azotowego spłukujemy z sączka do zlewki zaopatrzonej w 2 kreski 100 ml i 300 ml. Do spłukania używa się 100 ml 5-procentowego kwasu azotowego, dodaje 70 ml kwasu azotowego (ciężar właściwy 1,39), po czym doprowadza się objętość do 300 ml za pomocą zimnej wody. Dodaje się następnie 5 ml 3-procentowej wody utlenionej, po czym 50 ml arsenianu 1-procentowego dla 0,1 g Zr (naważka zawiera ± 0,1 g) mieszając energicznie.

Roztwór ogrzewa się do wrzenia, dodaje 15 ml 10-procentowego arsenianu amonu, po czym utrzymuje się wrzenie w ciągu 20 minut. Filtruje się przez 2 przemyte sączki i przemywa kilkakrotnie gorącą wodą zakwaszoną kwasem azotowym, kończąc — gorącą wodą destylowaną. Sączki wraz z osadem umieszcza się w zważonym tyglu porcelanowym, suszy się w temperaturze 110° C i ostrożnie spala się w przykrytym tyglu, kończąc prażenie w piecu muflowym aż do zupełnego spalenia węgla i wyeliminowania arsenu. Prażyć należy do stałej wagi ZrO_2.

U w a g i:

a) strącanie arsenianu Zr nie jest ilościowe w środowisku kwasu siarkowego. Dla tego zmieniany to środowisko na azotowe, jednocześnie eliminując TiO_2, a tym samym unikając wykonania podwójnego strącania arsenianu;

b) na ogół nie zaleca się oddzielania Zr — Ti w środowisku kwasu azotowego z obawy przed tworzeniem się rozpuszczalnego nadcyrkonianu bądź przed okludowaniem tytanu. Nie stwierdzono nigdy tworzenia się nadcyrkonianu ani nie znaleziono w osadzie cyrkonowym tytanu. Nadto w środowisku kwasu azotowego (1,13 n) eliminuje się łatwo tor. Jeżeli się jednocześnie pracuje w obecności wody utlenionej, Ce^{4+} redukuje się w Ce^{3+}, który tworzy arsenian rozpuszczalny. Jednakże należy wykonać próby na obecność tytanu w osadzie zważonym w następujący sposób:

osad ZrO_2 wprowadza się do kolby Kjeldahla, dodaje 20 ml H_2SO_4 66Be i 10 g siarczanu amonu. Ogrzewa się w ciągu 5 minut aż do otrzymania wyparowanego roztworu. Po oziębieniu rozcieńcza się wodą i oznacza się TiO_2 kolorymetrycznie.

Przygotowanie arsenianu dwuamonowego

Nasycony na gorąco roztwór kwasu arsenowego należy zobojętnić za pomocą amoniaku aż do zmiany koloru fenoloftaleiny i krystalizować. Można także od razu przygotować roztwór 10-procentowy.

Oznaczenie Fe_2O_3 kolorymetrycznie na 50 ml.

Oznaczenie TiO_2 kolorymetrycznie na 50 ml, dodając do roztworu porównawczego ilość żelaza oznaczoną w analizie.

U w a g a.

Jeśli związki te znajdują się w poważniejszych ilościach, oznaczenia dokonuje się metodą objętościową.

Oznaczenie toru i ziem rzadkich. Do 200 ml (0,4 g) dodaje się tyleż roztworu nasyconego na zimno kwasu szczawiowego, odstawia się na godzinę, miesza energicznie i pozostawia przez 12 godzin. Osad filtruje się, starannie przemywa zakwaszoną wodą, suszy się, prażyć i waży. [illegible] jest pokaźny, należy dokonać podwójnego strącenia.

Oznaczenie CaO i MgO na przesączu z wodorotlenku cyrkonu.

Oznaczenie Al_2O_3 — jeden gram piasku cyrkonowego rozkłada się za pomocą sody kaustycznej, rozcieńcza wodą, sączy i zakwasza przesączem kwasu siarkowego. Wyparowuje do wydzielenia się białych dymów w celu oddzielenia krzemionki z przesączu. Al_2O_3 oznacza się w następujący sposób: przesącz wprowadza się do roztworu sody kaustycznej i oddziela drobne ilości Zr i Ti okludowane, a roztwór glinianu zakwasza się i dokonuje podwójnego strącania za pomocą amoniaku.

U w a g i:

a) w piasku cyrkonowym tylko wyjątkowo można znaleźć mangan, który oznacza się wówczas kolorymetrycznie w środowisku kwasu siarkowego za pomocą nadsiarczanu potasu;

b) wśród analizowanych prób znalazła się jedna, którą bardzo było trudno rozłożyć sodą kaustyczną. Rozłożenia trzeba było dokonać za pomocą Na_2O_2. Minerał pochodził z Konga Belgijskiego *.

---

*) Artykuł niniejszy był drukowany w belgijskim czasopiśmie „Ingenieur Chimiste" t. XXIII. Lipiec—sierpień 1939 r. (Red.).