ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Tadeusz Pukas, Kazimiera Grabińska

Katedra Chemii Nieorganicznej

Zastosowanie metody oksychinolinowej do oznaczeń krzemionki *

Streszczenie. Metoda oksychinolinowa oznaczania krzemionki jest metodą szybką, może mieć zastosowanie np. w szybkiej analizie szkła; jest oparta na związaniu krzemionki z kwasem molibdenowym w kompleks $H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3$, który z oksychinoliną tworzy trudno rozpuszczalny związek. Nadmiar użytego mianowanego roztworu oksychinoliny oznacza się bromo-jodometrycznie.

Pomysł zastosowania 8-oksychinoliny dla oznaczeń krzemionki pochodzi od M. J. Wolyneza [1], również R. Berg [2] opisuje tę metodę, a D. Milos i B. Volf [3] po dokonaniu zmian w przepisie Wolyneza zalecają użycie tej metody w szybkiej analizie szkła.

Celem naszej pracy było zbadanie metod wymienionych autorów, ponieważ stosowane w praktyce dawały błędne wyniki. Do badań użyto różnych szkieł o znanym składzie ilościowym. Szybka metoda oksychinolinowa zasadza się na związaniu z kwasem molibdenowym krzemionki, zwolnionej z alkalicznego stopu po zakwaszeniu roztworu stopu kwasem. Powstający kompleks przy doborze odpowiednich warunków posiada skład: $H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3$. Kompleks ten jest barwy intensywnie żółtej, podobnie jak barwa kwasu molibdeniano-fosforowego. Kwas cztero-trójmolibdeniano krzemowy z czterema cząsteczkami 8-oksychinoliny tworzy trudno rozpuszczalny związek też barwy żółtej:

$$(C_9H_70N)_4H_4/Si(Mo_3O_{10})_4$$

Oprócz kwasu cztero-trójmolibdeniano krzemowego mogą się tworzyć jeszcze różne inne kwasy molibdeniano-krzemowe, o mniejszych zawartościach molibdenu. W miarę zmniejszania się ilości molibdenu w kom-

---

* Praca została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, pod kierunkiem prof. dr W. Jakóba. Jest ona pierwszą częścią pracy zespołowej: *Szybkie metody w analizie szkła.*

Część II — *Oznaczanie wartości* B_2O_3 opracowali mgr inż. Zbigniew Jakób i mgr inż. Tymoteusz Kajzer.

Część III — *Oddzielanie szeregu kationów* $Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, $Ti^{\cdots}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ opracowali mgr inż. Tadeusz Żak i mgr inż. Tadeusz Kwasik.

pleksie barwa żółta staje się coraz słabsza. Na tworzenie się tych różnych kwasów ma wpływ przede wszystkim skład roztworu, stan koloidalny zawartej w nim krzemionki, zależny od rozcieńczenia, zakwaszenia, temperatury i czasu trwania roztworu koloidalnego. Chemizm tych wielokwasów molibdeniano-krzemowych nie jest jeszcze dokładnie znany i dlatego analityk eksperymentator zmuszony jest do zachowania warunków przez niewolnicze trzymanie się recepty, w przypadku gdyby dobra recepta stała do dyspozycji.

W toku naszych badań opracowaliśmy sposób postępowania dający szereg zgodnych wyników. Modyfikacji uległ sposób stapiania próbki i dozowanie odczynników.

0,3 g jak najlepiej sproszkowanego szkła, wysuszonego w temperaturze 110 °C stapia się w tyglu niklowym z 5 g NaOH. Najpierw należy stopić 5 g NaOH bez próbki, przez lekkie ogrzewanie dna tygla, włożonego do połowy wysokości w otwór płytki azbestowej, następnie odstawia się palnik i w momencie powstania na powierzchni stopionego NaOH delikatnej skorupki, wsypuje się bardzo ostrożnie odważoną próbkę sproszkowanego szkła, przykrywa tygiel wieczkiem niklowym i ogrzewa przez 10 minut bardzo małym płomieniem około 1 cm niżej dna. Następnie ogrzewa się mocniej aż do zaczerwienienia dna. Przerywa się ogrzewanie na $^1/_2$ minuty i znów ogrzewa do zaczerwienienia tygla. Takie przerywane ogrzewanie powtarza się 2 lub 3 razy. Praktyka wykazała, że w tych warunkach SiO_2 całkowicie przereagowuje z NaOH. Cały czas stapiania próbki wynosi około 30 min.

Gorący tygiel ze stopem zanurza się w zimnej destylowanej wodzie uważając, aby woda nie dostała się do wnętrza tygla, następnie wstawia się tygiel do zlewki o objętości około 300 ml, wlewa 100 ml destylowanej wody, przykrywa szkiełkiem i ogrzewa na łaźni wodnej przez 10 min. Po ogrzaniu tygiel spłukuje się i do roztworu wprowadza 30 ml stężonego kwasu solnego (pod przykryciem). Tygiel należy też przepłukać 2 ml kwasu solnego (1:1) i dołączyć do ogólnego roztworu.

Roztwór wlewa się do kolby miarowej na 500 ml, ochładza do temperatury 20 °C i dopełnia wodą destylowaną. Z tego roztworu pobiera się próbkę 100 ml i wprowadza do kolby miarowej na 500 ml ze szlifowaną zatyczką, dodaje 10 ml 20% roztworu molibdenianu amonowego, ogrzewa przez 10 min na łaźni wodnej w temperaturze ściśle 75 °C, izolując szczelnie górną część kolby. Następnie chłodzi się wodą wodociągową, dodaje 5 ml HCl 1 : i 44 ml mianowanego roztworu oksychinoliny (na każdy spodziewany 1% SiO_2 około 0,6 ml roztworu oksychinoliny).

Roztwór oksychinoliny sporządza się następująco: 14 g ch. cz. oksychinoliny rozpuszcza się w 22 ml HCl 1 : 1 i dopełnia wodą destylowaną do 1 litra, a ścisłe miano ustala się bromo-jodometrycznie. Po dodaniu oksy-

chinoliny wytrąca się piękny żółty osad. Całość przez 10 min ogrzewa się na łaźni wodnej ściśle w temperaturze 65 °C. Następnie chłodzi się wodą wodociągową, dolewa 5 ml HCl 1 : 1, dopełnia wodą destylowaną i przesącza przez suchy sączek do suchej zlewki. Z przesączu pobiera się po 100 ml próbki do kolbek stożkowych, szerokoszyjnych z korkiem szlifowanym o pojemności około 300 ml, a następnie próbki miareczkuje się bromo-jodometrycznie. Do 100 ml pobranej próbki wprowadza się 20 ml 8% kwasu szczawiowego, 40 ml HCl (1 : 1), 100 ml wody destylowanej, 10 ml 0,1 n roztworu bromianu potasowego z bromkiem potasowym, następnie zatyka się kolbę doszlifowanym korkiem, potrząsa przez 2 min, dodaje się 5 ml 10% KJ i miaruje się 0,1 n roztworem $Na_2S_2O_3$. Pierwsze oznaczenie jest orientacyjne.

Metoda opisana stosuje się np. do szkieł zawierających około 70% SiO_2.

Nasz wzór do obliczeń

$$\%SiO_2 = \frac{0{,}00037543 \left(\frac{V_c}{5} \cdot T - (V_b - V_t)\right) \cdot 100}{0{,}04\ a},$$

gdzie

0,00037543 — ilość gramów SiO_2 równoważna 1 ml 0,1 n $KBrO_3$,

V_c — użyta ilość ml 0,1 n roztworu oksychinoliny (w naszym przypadku 44 ml),

T — ilość ml 0,1 n roztworu $KBrO_3$ przypadająca na 1 ml roztworu oksychinoliny,

V_b — ilość ml 0,1 n $KBrO_3$ użytego do odmiareczkowania nadmiaru oksychinoliny,

V_t — ilość ml 0,1 n roztworu $Na_2S_2O_3$ użytego do odmiareczkowania nadmiaru $KBrO_3$,

a — naważka.

Wyniki otrzymane opisaną metodą były następujące:

1. próbka szkła
   SiO_2 oznaczono metodą klasyczną 68,15%,
   SiO_2 oznaczono metodą oksychinolinową średnio 68,36%,
   (Wyniki poszczególnych oznaczeń: 67,7; 67,8; 68,5; 68,9; 68,9%),
2. próbka szkła
   SiO_2 oznaczono metodą klasyczną 69,60%,
   SiO_2 oznaczono metodą oksychinolin. średnio 68,53%.
   (Wyniki poszczególnych oznaczeń: 68,75; 68,48; 68,48, 68,48). 68,26%).

Jak widać, opisana metoda oksychinolinowa daje wyniki między sobą zgodne, lecz odbiegające od oznaczeń klasycznych. Metoda klasyczna

oznaczania SiO_2 nie należy wprawdzie do najdokładniejszych i w materiałach zawierających więcej TiO_2 może doprowadzić do większych błędów.

Chronometraż metody oksychinolinowej okazał się nader korzystny. Cała czynność, nie licząc przygotowania roztworów, przy wprawie trwa około 1,5 godziny.

Bibliografia

[1] M. J. Wolynez. *Zawodskaja łaboratorija* 5.162 (1936).
[2] R. Berg, *Die analytische Verwendung von O-Oxychinolin und seiner Derivate* (1938).
[3] D. Milos, B. Volf, „Sklarske Rozhledy", Rocz. XXV, nr 3 1949.

РЕЗЮМЕ

Применение оксихинолинового метода к определению кремнезёма

Метод с применением оксихинолина является скоростным методом определения кремневой кислоты и может быть с успехом употреблен на пр. в скором анализе стекла; кремневая кислота создаёт с молибденовой кислотой комплекс $H_4S_iO_4 \cdot 12\ MoO_3$, который с оксихинолином даёт нерастворимое в воде соединение. Избыток употребленного титрованного раствора оксихинолина определяется бромо-иодометрическим методом.

SUMMARY

Application of the hydroxyquinoline method to determining the sinica

The hydroxyquinoline determination of sinica is a rapid method which may be applied in a rapid analysis of glasses. It is based on complexing silica with molybdic acid forming a $H_4SiO_4.12\ MoO_3$ compound, which the hydroxyquinoline is hardly soluble. The excess of the hydroxyquinoline standard solution in determined by the bromine-iodometric method.