

1.  
80.2  
87.2  
80.2

Tadeusz Pukas

Nowa spektrofotometryczna metoda  
oznaczania galu

Praca wykonana w Katedrze  
Chemii Nieorganicznej Politechniki  
Śląskiej i przedstawiona Radzie Wy-  
działu Chemicznego w celu uzyskania  
stopnia naukowego doktora.

Gliwice, 1960 r.

Promotor Prof. Dr Stefan Pawlikowski



## Wstęp

Gal do niedawna stanowił rzadkość laboratoryjną, w ostatnich latach zwrócono jednak większą uwagę na ten pierwiastek z powodu jego szczególnych i istotnie ciekawych własności chemicznych i fizycznych(1,2,5,6,7).

Nie tworzy on własnych minerałów, jest wysoce rozproszony, znajduje się w niektórych węglach kamiennych, a najczęściej towarzyszy cynkowi, glinowi, indowi, germanowi, żelazu, zwykle w ilościach śladowych(2,3,4), dlatego też spotyka się go w odpadkowych produktach hutnictwa cynku i glinu, gazowni i koksowni w różnych osadach, pyłach, szlamach i popiołach, z których może być wydobywany.

Postanowiono przeprowadzić studia nad ilościowym oznaczaniem małych ilości galu w celu opracowania szybkiej metody oznaczania śladów galu obok żelaza, glinu, indu, talu i cynku, mogącej mieć zastosowanie do określania zawartości galu w krajowych surowcach i kontroli procesu otrzymywania go z tych surowców.



1. Część ogólna

1. Część ogólna

- 1.1. Gal jako pierwiastek, historia, własności chemiczne i fizyczne, występowanie, wydobywanie i otrzymywanie.
- 1.2. Dotychczasowe ważniejsze metody ilościowego oznaczania galu, wagowe, objętościowe, polarograficzne, spektrograficzne, kolorymetryczne, fluorometryczne, fotometryczne i spektrofotometryczne.

1.3. Właściwości chemiczne galu.

Gal, pierwiastek trzeciej grupy układu okresowego, o liczbie atomowej 31, z konfiguracją elektronową  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$ , występuje w postaci trzech izotopów:  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  i  $^{73}\text{Ga}$ . W warunkach normalnych występuje w postaci metalicznego, srebrzysto-białego, miękkiego i ciągnącego się. Jest to metal o niskiej przewodności elektrycznej i cieplnej. W temperaturze pokojowej gal jest bezbarwny, jednak w niektórych przypadkach może być żółty.



## 1. Część ogólna

### 1.1. Gal jako pierwiastek, historia, własności chemiczne i fizyczne, występowanie, wydobywanie i otrzymywanie.

1.1.1. Gal został odkryty przy pomocy iskrowego widma przez Lecoq de Boibaudran(1) w 1875r. Znalazł go on w blendzie cynkowej pochodzącej z Pierrefitte w Pirenejach zawierającej około  $2 \cdot 10^{-4}\%$  Ga. Później ten sam badacz odkrył, że w blendzie pochodzącej z Bensberg znajduje się tego pierwiastka znacznie więcej i po przerobieniu jej kilku ton otrzymał kilkadziesiąt gramów wolnego metalu(1,3).

### 1.1.2. Własności chemiczne galu.

Gal, pierwiastek trzeciej grupy czwartego okresu, o liczbie atomowej 32, o konfiguracji ostatnich elektronów  $4s^2, 4p^1$ , występuje w połączeniach chemicznych na pierwszym, drugim i trzecim dodatnim stopniu utlenienia, z których ten ostatnio wymieniony jest najtrwalszy(1,6,7).

W zachowaniu się chemicznym podobny jest do glinu, jednak w wielu przypadkach od niego się



różni. Wodorotlenek galu ma własności amfoteryczne, lecz równowaga dysocjacji  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  jest przesunięta bardziej w kierunku kwasowym, aniżeli u wodorotlenku glinu(4,9). Zjawisko to tłumaczy się mniejszym promieniem atomowym galu niż glinu. Wodorotlenek galu tworzy z silnymi zasadami odpowiednie galany. Sole galu otrzymuje się najczęściej przez roztworzenie metalu w odpowiednich kwasach. Halogenowe połączenia galu wytwarza się przez bezpośrednią syntezę lub działając na metal odpowiednim halogenowodorem. Z chlorowcowych połączeń w praktyce najczęściej spotyka się trójchlorek galu i jego jon kompleksowy  $[\text{GaCl}_4]^-$ . Fluor tworzy z galem jon kompleksowy o liczbie koordynacyjnej 6,  $[\text{GaF}_6]^{3-}$ (16).

Kompleksowe związki galu z odczynnikami organicznymi mają duże znaczenie w praktyce analitycznej(14,15,17).

Nieznana jest dotychczas reakcja specyficzna dla galu, mimo iż istnieje wiele znanych metod wykrywania i oznaczania tego pierwiastka(10,13,23).

Dla oddzielenia galu od innych metali najczęściej prowadzi się ekstrakcję chlorku galowego eterem dwuetylowym.<sup>(11,12)</sup> Należy przy tym zaznaczyć, że chlorek galowy daje się lepiej ekstrahować aniżeli bromek lub jodek galowy. Można też oddzielić gal ekstrahując chloroformem 8-hydroksychinolinian galu(66,67,68,69).



### 1.1.3. Własności fizyczne galu.

Gal w stanie stałym jest metalem koloru jasno szarego, o gęstości 5,904, w stanie ciekłym srebrzysto białego o gęstości 6,09. Twardość galu w skali Mohsa wynosi 1,5. Gal posiada bardzo niską temperaturę topnienia  $29,75^{\circ}\text{C}$ , a stosunkowo wysoką temperaturę wrzenia ( $1893^{\circ}\text{C}$ ). Niektóre źródła podają wyższą temperaturę wrzenia, przekraczającą znacznie  $2000^{\circ}\text{C}$ . Gal wykazuje też bardzo niską prężność pary nasyconej, a mianowicie w temperaturze  $1000^{\circ}\text{C}$  -  $0,003$  mm Hg, w temperaturze  $1315^{\circ}\text{C}$  1 mm sł.Hg, w temperaturze zaś  $1726^{\circ}\text{C}$  około 100 mm sł.Hg(3,4). Dzięki tym własnościom jako dobry przenośnik ciepła może mieć zastosowanie praktyczne w technice przemian jądrowych(5).

Gal z większością metali tworzy stopy(1). Obecność małych ilości galu zmienia w sposób wyraźny własności fizyczne innych metali. Na przykład stopy glinu i magnezu o małej zawartości galu charakteryzują się wysoką twardością i wytrzymałością mechaniczną, dzięki czemu znalazły zastosowanie w lotnictwie. Od niedawna stop złota z galem zastosowano w dentystyce zastępując amalgamaty rtęciowe.

Gal jest używany do sporządzania niskotopliwych



stopów, stop jego z indem i cyną topi się w temperaturze około  $15^{\circ}\text{C}$ .

Arsenek i antymonek galu wykazują własności półprzewodników.

Radioaktywny izotop gal 72 stosuje się w leczeniu onkologicznym.

#### 1.1.4. Występowanie i wydobywanie galu.

Gal, pozornie rzadki pierwiastek chemiczny, występuje w litosferze w większych ilościach aniżeli platyna, złoto, srebro, a nawet rtęć, czy też bizmut. Jest jednak, jak wspomniano we wstępie, bardzo rozproszony, nie tworzy bowiem własnych minerałów. Najwięcej galu (około 1%) zawiera germanit występujący w ograniczonej ilości w Tsumeb w Afryce(1), poza tym gal w śladowych ilościach towarzyszy innym metalom, szczególnie glinowi i cynkowi. Boksyty zawierają go od 0,002% do 0,1%(4). Pewne węgle angielskie, szczególnie z Northumberland zawierają gal, który koncentruje się w pokaźnej ilości około 1,5% w popiołach lub pyłach kominowych(3). Obliczono, że w 200 milionach ton węgla wydobywanego corocznie w Wielkiej Brytanii znajduje się 1000 ton galu(3). W produktach odpadkowych hutnictwa glinu i cynku, w różnych osadach, szlamach gal znajduje się w ilościach już umożliwiających otrzymanie go na skalę tech-



niczną. Surowe aluminium zawiera około 0,02% Ga(1).

Wydobywanie galu wprost z blend zarzucono. Obecnie starają się uzyskać go z produktów odpadkowych lub półproduktów hutnictwa cynku i glinu oraz popiołu węglowego(3). Przy produkcji glinu z boksytów metodą Bayera wykorzystuje się żużli obiegowe do otrzymywania galu na większą skalę. Dotychczasowe metody wydobywania galu z wymienionych surowców są jednak bardzo kosztowne (3,5,8).

#### 1.1.5. Otrzymywanie galu metalicznego.

Gal metaliczny otrzymuje się przez elektrolizę roztworu wodorotlenku galowego i sody kaustycznej w temperaturze poniżej 30<sup>0</sup>C, przy użyciu elektrod platynowych lub grafitowych. Okazało się, że przy użyciu ciekłego galu jako katody otrzymuje się najlepsze wyniki(3).

Jakkolwiek produkcja światowa galu zamyka się w setkach kilogramów, niemniej jednak w przypadku większego zapotrzebowania może wzrosnąć do wielu tysięcy ton rocznie, a wówczas cena tego metalu znacznie się obniży(5).



1.2. Dotychczasowe ważniejsze metody ilościowego oznaczania galu, wagowe, objętościowe, polarograficzne, spektrograficzne, kolorymetryczne, fluorometryczne, fotometryczne i spektrofotometryczne. W porównaniu z innymi pierwiastkami metalicznymi literatura mało podaje metod analitycznych oznaczania galu. Z wymienionych - do określania jego śladowych ilości nadają się - polarograficzne, spektrograficzne, fluorometryczne i spektrofotometryczne.

#### 1.2.1. Metody wagowe.

Wagowo oznacza się gal przy zawartościach od 0,1 do kilku miligramów, najczęściej jako  $Ga_2O_3$  przez strącenie i ostrożne prażenie wodorotlenku galowego, lub trudno rozpuszczalnych połączeń galoorganicznych. Najczęściej do tego celu stosowane są następujące odczynniki: amoniak(10), siarczyn sodowy(24), mocznik, tanina(18), kupferon (19,22), 8-hydroksychinolina(22,24) i jej chlorowcowe pochodne(20) oraz kwas kamforowy(10,25). Z wymienionych najmniej dokładną okazała się metoda amoniakalna.

Można też oznaczać gal przez strącanie trudno-rozpuszczalnych związków, które po przemyciu i wysuszeniu waży się bezpośrednio. Należy tutaj



8-hydroksychinolinian, dwubromo-8-hydroksychinolinian i żelazocyjanek galowy.

### 1.2.2. Metody objętościowe.

Do strącania kompleksu galowego w roztworze o pH 7,0 - 8,0 najwcześniej zastosowano 8-hydroksychinolinę, który następnie miareczkowano bromianometrycznie w obecności kwasu solnego(20).

W ostatnich latach do kompleksometrycznego (26,27,28,29,30) i amperometrycznego(31) oznaczania galu zastosowano kwas etylenodwuaminocztworowy, bądź sól dwusodową tego kwasu.

Potencjometrycznie oznaczano gal przez miareczkowanie żelazocyjankiem potasu<sup>(34)</sup> przy użyciu wskaźnika 3,3'-dwumetylonaftydyny(32) lub też bez niego(33).

### 1.2.3. Metody polarograficzne.

Z uwagi na stwierdzenie, że w czasie elektrolizy gal z roztworów kwaśnych praktycznie nie wydziela się(35) zastosowano w metodzie polarograficznego oznaczania roztwory galu zawierające amoniak, siarczan amonowy lub chlorek amonowy(36), bądź zawierające szczawian sodowy i szczawian amonowy(37). Gal oznaczano polarograficznie również obok glinu(38).

W przedstawionej pracy wypróbowano metody po-



dawane przez W.J.Łysenkę i P.P.Cyba(36), wyniki doświadczeń umieszczono w części eksperymentalnej opracowania.

#### 1.2.4. Metody spektrograficzne.

Spektrograficznie oznaczany był gal w surowym aluminium zawierającym około 0,01% Ga, przy zastosowaniu wzorców sporządzonych z czystego glinu i galu(40). W przypadku określania śladowych ilości galu i innych pierwiastków w skałach krzemianowych stosowano ekstrakcyjne wzbogacanie tego pierwiastka(41,42,43).

#### 1.2.5. Metody kolorymetryczne(44).

W ostatnich latach odkryto wiele barwnych reakcji soli galu z odczynnikami organicznymi(48,49). Na przykład 8-hydroksychinolina w roztworze wodnym tworzy z jonami galu, przy pH 2,6 - 3,0 związek dający się ekstrahować chloroformem. Ekstrakt ten jest żółto zabarwiony i wykazuje silną fluorescencję(45), dalej chinalizaryna (1,2,5,8-czterohydroksyantrachinon) w zbuforowanym roztworze o pH = 5 tworzy z galem związek o różowym zabarwieniu, reakcja ta jest wprawdzie czuła, lecz nietypowa i wymaga oddzielania galu od szeregu innych metali(47). Czteroetylorodamina (rodamina B) zaś reaguje z galem w silnie kwaśnym roztworze



o stężeniu 6n HCl, kompleks ten łatwo ulega ekstrakcji benzenem. Ekstrakt ma charakterystyczne zabarwienie czerwono fioletowe. Wspomniana reakcja jest bardzo czuła(50,51). Z galem tworzy również związki o zabarwieniu czerwonym aluminon(52), tj. sól amonowa kwasu aurynotrójkarboksylowego, która poza tym tworzy je z szeregiem innych metali.

#### 1.2.6. Metody fluorometryczne.

W fluorometrycznym oznaczaniu galu mają znaczenie jego połączenia z 8-hydroksychinoliną(45),<sup>(46)</sup> z chinalizaryną(47), rodaminą B(50), z kupferonem(53), z moryną(53), z dwuchlorowcopochodnymi 8-hydroksychinoliny(54) oraz innymi(49).

#### 1,2,7. Metody fotometryczne i spektrofotometryczne.

Odczynnikiem najczęściej stosowanym w fotometrycznym i spektrofotometrycznym oznaczaniu śladowych ilości galu jest czteroetylorodamina (rodamina B)(51,55,58,59,60). Nadaje się tu również dobrze dwubromo-8-hydroksychinolina(56,58), aluminon(52), kwas 2-hydroksy-3-chloro-5-nitrobenzo-(1-azo-2')-1'-hydroksy-8'-amino-naftaleno-3', 6'-dwusulfonowy(galion)(49,57,61) i zieleń malachitowa(62,63,64). W przedłożonej pracy po raz pierwszy do tego celu zastosowano chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy(72).



## 2. Część doświadczalna

- 2.1. Ogólny plan pracy doświadczalnej.
- 2.2. Oznaczanie galu metodą polarograficzną.
- 2.3. Fotometryczne oznaczanie galu zielenią mala-  
chitową.
- 2.4. Pośrednie oznaczanie galu przez fotometrowanie  
benzenowych roztworów formazanów.
- 2.5. Spektrofotometryczne oznaczanie galu chlorkiem  
trójfenylotetrazoliowym.



## 2.2. Wyznaczenie galu metodą polarograficzną.

Według W.I. Lysenki i P.P. Ojba (25) gal można oznaczyć polarograficznie w roztworach amoniowych.

### 2.1. Ogólny plan pracy doświadczalnej.

W części pracy doświadczalnej postanowiono przebadać oznaczenia galu polarograficzne oraz spektrofotometryczne przy zastosowaniu zieleni malachitowej, chloroku trójfenylotetrazoliowego i jego produktów redukcji, w celu opracowania nowej metody oznaczania galu obok jonów żelaza, cynku, glinu, indu i talu, bez oddzielania go od wymienionych jonów.

Przebieganie reakcji i metody, opracowane przez W.I. Lysenkę i P.P. Ojba nie przyniosły jeszcze żadnych znaczących wyników.

Pomiary przeprowadzono na polarografie Szwedzkiego typu V-Job.

#### Warunki pomiarów

Stężenie elektrolitu:  $\rho_1 = 3$  sek,  $\rho_2 = 1,5$  sek.

Ścieżka galwaniczna: 1/70

Napięcie:  $U = 2,5$  V

#### Ścieżki pomiarów

1. Wydzielony roztwór galu w kwasie azotanym (2M)

z stężeniem 1 mg Ga w mililitrze.

2. Kwas azotanowy rozcieńczony wodą (2M).



## 2.2. Oznaczanie galu metodą polarograficzną.

Według W.I.Łysenki i P.P.Cyba(36) gal można oznaczać polarograficznie w roztworach zawierających amoniak, siarczan amonowy lub chlorek amonowy.

Do wyznaczenia krzywej analitycznej polarografowano roztwory galu w zakresie stężeń od 10 do 100 mg/litr używając elektrolitu podstawowego złożonego z 2,6 n roztworu amoniaku, 1,8 n roztworu chlorku amonowego i 0,001 procentowego roztworu żelatyny.

W celu wyeliminowania zakłóceń spowodowanych obecnością tlenu usuwano go z roztworu przez przepędzenie wodoru i azotu. Zalecany bowiem przez W.I.Łysenkę i P.P.Cyba siarczyn sodowy dawał znacznie gorsze wyniki.

Pomiary przeprowadzono na polarografie Heyrowskiego typu V-301.

### Warunki pomiarów:

Stałe kapilary:  $t_k = 3$  sek,  $m = 2,9$  mg/sek.

Czułość galwanometru: 1/70

Zakres napięć: 0 - 2,0 V

### Odczynniki:

1. Wyjściowy roztwór galu w kwasie solnym (1:1) o stężeniu 1 mg Ga w mililitrze.
2. Kwas solny rozcieńczony wodą (1:1).



3. Roztwór 2,328 n chlorku amonowego.

4. 0,2 procentowy roztwór żelatyny.

Przygotowanie roztworów wzorcowych.

1. Roztwór wzorcowy o stężeniu 10 mg Ga/litr.

Do kolbki miarowej o objętości 50 ml wprowadzono:

0,5 ml podstawowego roztworu Ga w kwasie solnym (1:1) o stężeniu 1 mg Ga/1 ml,

4,5 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 1:1,

12,7 ml roztworu stężonego amoniaku  $d_{150C} = 0,9149/\text{ml}$ ,

25,0 ml roztworu 2,328 n chlorku amonowego,

0,25 ml roztworu 0,2 procentowego żelatyny,

uzupełniono wodą do kreski.

2. Roztwór wzorcowy o stężeniu 20 mg Ga/litr.

Wprowadzono:

1 ml podstawowego roztworu Ga w HCl 1:1

o stężeniu 1 mg Ga/1 ml,

4 ml roztworu kwasu solnego (1:1)

i dalsze składniki.

3. Roztwór wzorcowy o stężeniu 50 mg Ga/litr.

Wprowadzono:

2,5 ml podstawowego roztworu Ga,

2,5 ml roztworu HCl (1:1)

i dalsze składniki.



#### 4. Roztwór wzorcowy o stężeniu 100 mg Ga/litr

Wprowadzone:

5 ml podstawowego roztworu Ga

i dalsze składniki.

Roztwory amoniaku, chlorku amonowego i żelatyny dodawano do kolbki miarowej o objętości 50 ml w takiej ilości jak w przypadku sporządzania pierwszego roztworu wzorcowego i uzupełniano wodą do kreski.

Rysunek 1 przedstawia fale polarograficzne galu dla poszczególnych jego stężeń.

Rysunek 2 przedstawia krzywą wzorcową jako zależność wysokości fali od stężenia galu w polarografowanym roztworze. (39)

#### Wyniki

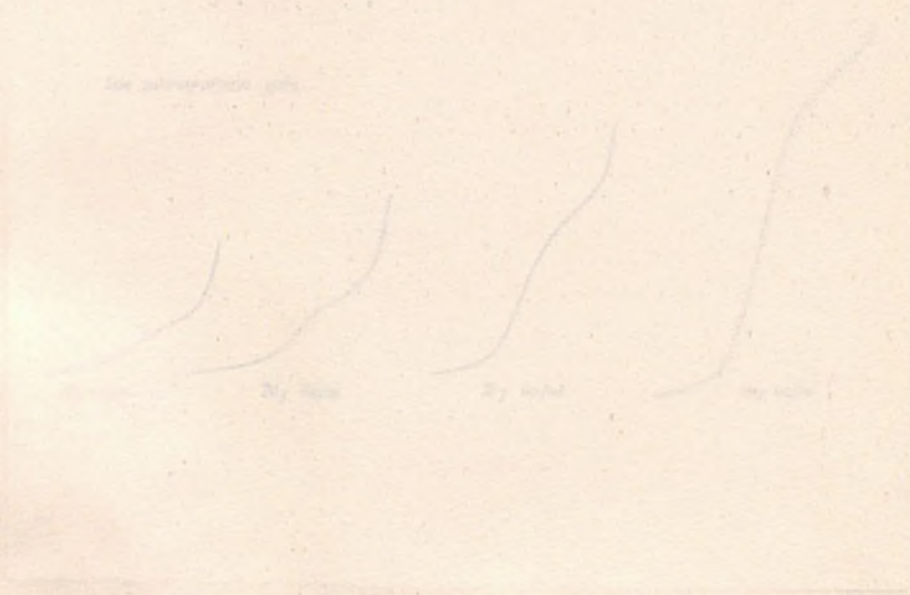
Zauważono, że:

- 1) Przy usuwaniu tlenu gazowym wodorem fale polarograficzne są bardziej rozmyte i mniej czytelne,
- 2) przy zastosowaniu gazowego azotu do usuwania tlenu otrzymano polarogramy dostatecznie wykształcone,
- 3) posiadany do dyspozycji zestawem polarograficznym wyraźniej wykształcone fale polarograficzne otrzymano przy stężeniu od 20  $\mu$ Ga/ml w zwyż.

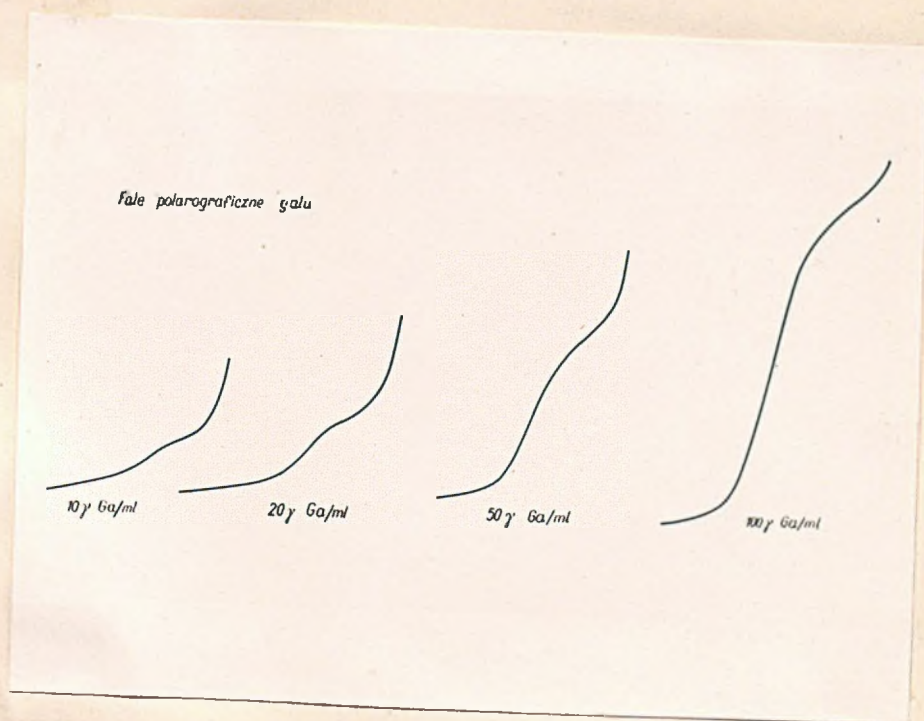




- 4) Z uwagi na tak małą czułość zestawu polarograficznego dalszych pomiarów nie prowadzono.

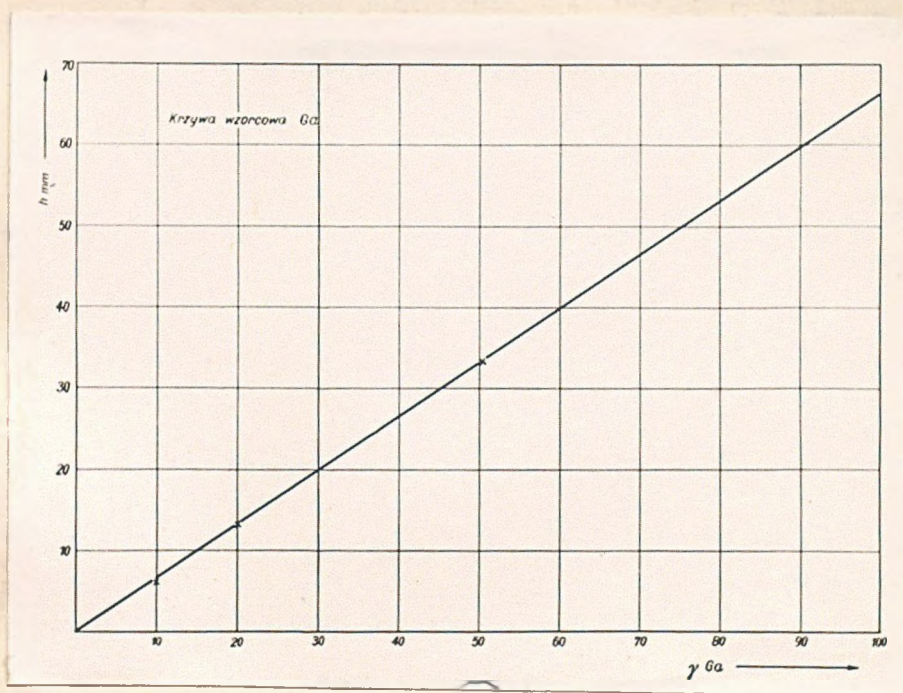






Rys. 1. Polarogramy Ga





Rys.2. Krzywa wzorcowa Ga



## 2.3. Fotometryczne oznaczanie galu zielenią malachitową.

### Wstęp

Trzy...  
nasze...  
z(64)...

## 2.3. Fotometryczne oznaczanie galu zielenią malachitową.

**Wstęp.** Sporządzanie roztworów i wyznaczenie maksimum absorpcji benzenowych roztworów kompleksu chlorogalowego z zielenią malachitową. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Wyniki.

Wzrost...  
zadki...  
rozkłowy...  
ga...  
nie...  
ty...  
zestawa...  
W...  
im...  
J...  
to...  
try...  
bez...  
alg...  
P...  
Wzrost...  
zadki...  
rozkłowy...  
ga...  
nie...  
ty...  
zestawa...  
W...  
im...  
J...  
to...  
try...  
bez...  
alg...  
P...



### 2.3. Fotometryczne oznaczanie galu zielenią malachitową.

#### Wstęp

Przy opracowywaniu dla użytku przemysłu hutniczego metody oznaczania śladowych ilości antymonu(64) wykorzystano fakt, że jego anion kompleksowy na piątym dodatnim stopniu utlenienia ( $\text{SbCl}_6^-$ ) w ośrodku silnie zakwaszonym kwasem solnym reaguje z fioletem metylowym, zielenią brylantową i zielenią malachitową(63). Przez analogię należało się spodziewać, że chlorokompleksowy anion  $[\text{GaCl}_4]^-$  będzie reagował również z wymienionymi barwnikami. Spróbowano więc reakcję z zielenią malachitową i stwierdzono, że istotnie anion czterogalowy w silnie kwaśnym roztworze kwasu solnego tworzy związek z zielenią malachitową dający się łatwo ekstrahować benzenem. Otrzymane ekstrakty o zabarwieniu niebieskawo zielonym można fotometrycznie oznaczyć przy zastosowaniu odpowiedniego filtra. W ciągu opracowywania metody oznaczania galu zielenią malachitową pojawił się w 1959r. artykuł J.Jankovsky'ego(62) z Czechosłowackiego Instytutu Badań Rud w Pradze opisujący właśnie fotometryczne oznaczanie galu zielenią malachitową, wobec czego badania własne przerwano ograniczając się jedynie do sprawdzenia opublikowanej metody.

Pomiary absorpcji światła wykonano na spektro-



fotometrze "Unicam" SP 500, przy zastosowaniu 1-centymetrowych kiuwet kwarcowych.

Użyte odczynniki:

1. Roztwór galu ch.cz. w kwasie solnym o stężeniu 1:1 zawierający 1000  $\gamma$  Ga w mililitrze, sporządzony z  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  cz.d.a.
2. Roztwór galu w ch.cz. kwasie solnym o stężeniu 1:1 zawierający 10  $\gamma$  Ga/ml.
3. Kwas solny ch.cz. stężony.
4. Kwas solny ch.cz. rozcieńczony 1:1.
5. Kwas solny ch.cz. rozcieńczony 1:3.
6. Zielen malachitowa 2 g barwika w 100 ml kwasu solnego rozcieńczonego 1:3.
7. Chlorek tytanawy około 15% roztwór w kwasie solnym około 5 normalnym cz.d.a.
8. Benzen cz.d.a.

Wyznaczanie maksimum absorpcji światła roztworu benzenowego kompleksu chlorogalowego z zielenią malachitową.

Przy zachowaniu optymalnych warunków kwasowości (6 n) roztworu kwasu solnego 1 (2 procentowego) stężenia zieleni malachitowej, podanych przez Jankovsky'ego(62), mierzono absorpcję światła ekstraktu benzenowego w zależności od długości fali.



## Sposób postępowania.

Do kolbki miarowej o pojemności 50 ml wiano 2 ml roztworu Ga o stężeniu  $10^{-4}$  Ga/ml, 8 ml kwasu solnego 1:1, 2 ml kwasu solnego stężonego, 1 ml 15% chlorku tytanowego (dla stworzenia ośrodka redukcyjnego, ponieważ produkt utlenienia zieleni malachitowej daje się też ekstrahować benzenem), 4 ml 2% roztworu zieleni malachitowej - zmieszano wstrząsając energicznie. Następnie dodano 10 ml benzenu, kolbkę zamknięto szlifowanym korkiem i wstrząsano znowu przez 2 minuty. Po odstaniu ekstrakt benzenowy, o pięknej niebieskawo zielonawej barwie przesączono do suchej probówki przez suchą bibułę. Klarowny roztwór benzenowy fotometrowano. Wyniki zestawiono w tablicy 3, a krzywą absorpcji, w zależności od długości fali świetlnej, podano na rys.3.

Tablica 1. Zależność absorpcji światła E od długości fali roztworu benzenowego związku kompleksowego jonu czterochlorogalowego z zielenią malachitową.

L.p.	mm	E
1	620	0,13
2	625	0,14
3	630	0,16
4	635	0,18
5	640	0,26
6	645	0,20
7	650	0,18
8	655	0,16
9	660	0,13
10	665	0,10



Zależność absorpcji światła od stężenia związku kompleksowego galu z zielenią malachitową.

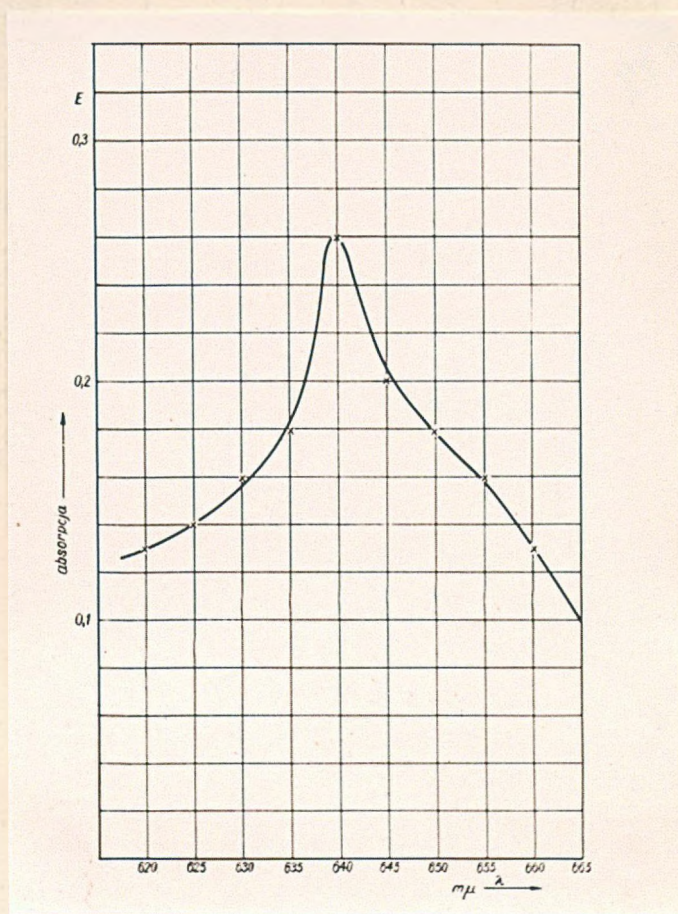
Roztwory do pomiarów zależności absorpcji światła sporządzano w kolbach miarowych o pojemności 50 ml posługując się roztworem 10  $\delta$  Ga/1 ml kwasu solnego o stężeniu 1:1. Brano odpowiednio 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ml tego roztworu, następnie uzupełniano kwasem solnym rozcieńczonym (1:1) do 10 ml, w dalszej kolejności dodawano odczynniki analogicznie jak podano w sposobie postępowania przy wyznaczaniu maksimum absorpcji światła. Ekstrakty benzenowe fotometrowano względem benzenu stosując długość fali świetlnej 640 m $\mu$ .

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 2. Na podstawie ich wykreślono krzywą wzorcową przedstawioną na rys.4.

Tablica 2. Zależność absorpcji światła E od stężenia kompleksu chlorogalowego z zielenią malachitową w roztworze benzenowym przy długości fali świetlnej 640 m $\mu$ . Kiuweta 1 cm.

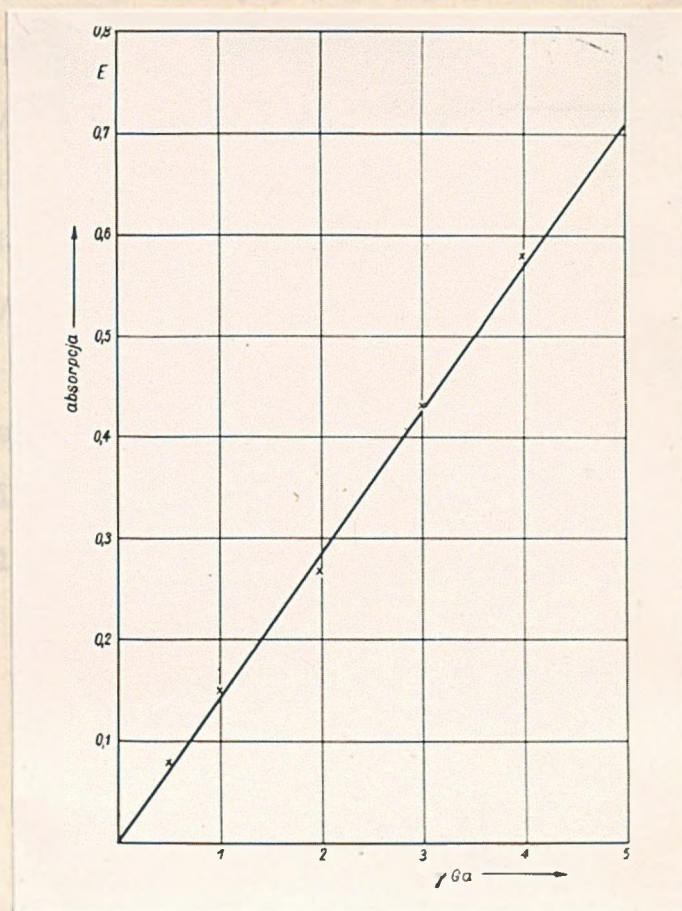
L.p.	$\delta$ Ga/ml	E
1	0,5	0,08
2	1,0	0,15
3	2,0	0,27
4	3,0	0,43
5	4,0	0,58
6	5,0	0,71





Rys.3. Zależność absorpcji światła (E) od długości fali świetlnej, benzenowego roztworu związku jonu czterochlorogalowego z zielenią malachitową.





Rys.4. Krzywa wzorcowa. Zależność absorpcji światła o długości fali 640 nm ekstraktu benzenowego od stężenia kompleksu chlorogalowego z zielenią malachitową.



### Omówienie wyników.

Wg Jankovsky'ego(62) maksimum absorpcji światła roztworu benzenowego kompleksu chlorogalowego z zielenią malachitową wypada przy długości fali świetlnej 660  $m\mu$ , w pracy powtórzonej maksimum absorpcji światła wypadło w 640  $m\mu$ .

Zaznaczyć należy, że Jankovsky stosował zieleni malachitową w postaci chlorku, a w pracy powtórzonej użyto zielone metaliczne kryształy szczawianu. Krzywa wzorcowa przebiega prostolinijnie, zgodnie z prawem Lamberta-Beera, posłużyła ona w dalszej części pracy do kontroli i porównywania wyników spektrofotometrycznego oznaczania galu chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym.



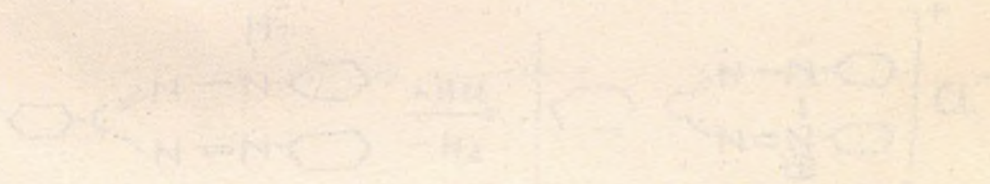
#### 2.4. Pośrednie oznaczenie galu przez fotometryczne benzenowych roztworów formazanu.

Wstęp

Formazany powstają przez sprzężenie grup karbonylowych aldehydów w postaci 2,4-dinitrofenolu (2,4-DNF), 2,6-dinitrofenolu (2,6-DNF) oraz 2,4,6-trinitrofenolu (2,4,6-TNF).

#### 2.4. Pośrednie oznaczanie galu przez fotometryczne benzenowych roztworów formazanu.

Wstęp, wyznaczanie maksimum absorpcji benzenowych roztworów formazanów. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Wyniki.

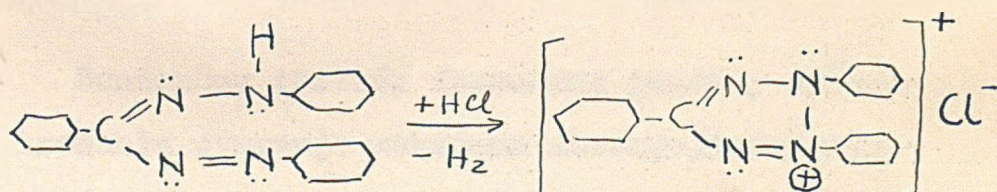




## 2.4. Pośrednie oznaczanie galu przez fotometrowanie benzenowych roztworów formazanu.

### Wstęp

Formazany powstają przez sprzężanie hydrazonów aldehydów z solami dwuazoniowymi(65,70,71), są więc one równocześnie hydrazonami azowymi. Są to na ogół substancje czerwono zabarwione, dobrze krystalizujące, w wodzie trudno- natomiast bardzo łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Formazany, z uwagi na bardzo małą odporność na światło, nie mają praktycznego znaczenia jako barwki. Formazany utleniane w roztworze alkoholowym tlenkiem rtęciowym tworzą zasady tetrazoliowe, utleniane zaś azotynem izoamylowym w roztworze chloroformowym w obecności gazowego chlorowodoru tworzą chlorki tetrazoliowe(65,70). Przez utlenianie formazanów nadtlentkiem wodoru wobec katalizatora pięciotlenku wanaadu oraz kwasu solnego otrzymuje się również chlorki tetrazoliowe(65):



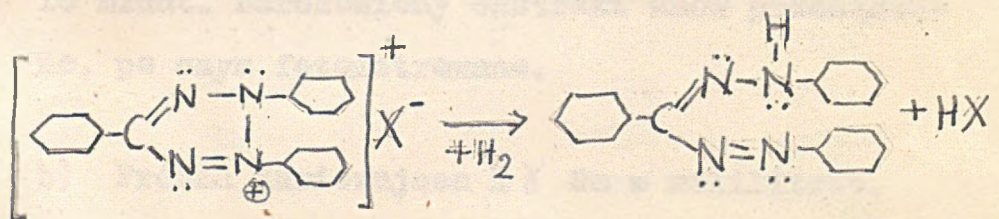
trójfenyloformazan

chlorek 2,3,5-trójfenylo-  
tetrazoliowy



Chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy o wzorze sumarycznym  $C_{10}H_{15}N_4/Cl$ , ciężarze cząsteczkowym 334,8 jest substancją bezbarwną, dobrze w wodzie rozpuszczalną, w smaku gorzką i silnie trującą. Na świetle szybko zabarwia się na żółto, w ciemności zabarwienie to znika(70).

W przedłożonej pracy stwierdzono po raz pierwszy, że chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy tworzy trudno rozpuszczalne związki z kompleksowymi jonami chlorometalowymi w silnie kwaśnym roztworze HCl. Zauważono też, że czterochlorogalan 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy daje się bardzo dobrze ekstrahować. Ekstrakt benzenowy kompleksu czterochlorogalowego z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym poddanym redukcji hydrazyną zabarwia się na czerwono od powstałego formazanu wg reakcji:



sól tetrazoliowa

formazan

Benzenowy roztwór formazanu poddany fotometryrowaniu wykazuje maksimum absorpcji światła przy długości fali świetlnej około 510 m $\mu$ .



Wyznaczanie maksimum absorpcji światła benzenowego roztworu formazanu.

Sposób postępowania.

a) Próbka nie zawierająca Ga.

Do kolbki o objętości 50 ml wiano 20 ml kwasu solnego rozcieńczonego wodą 1:1, dolano 4 ml 2% roztworu wodnego chlorku trójfenylotetrazoliowego, 4 ml stężonego kwasu solnego i 2 ml kwasu solnego rozcieńczonego 1:1. Po zmieszaniu dolano 20 ml benzenu, wstrząsano 30 sekund. Po oddzieleniu się faz ekstrakt benzenowy przesączono, odmierzone 10 ml do kolbki o objętości 25 ml, dolano 5 ml 3 procentowego wodnego roztworu hydrazyny, wstrząsano 10 minut. Zaróżowiony ekstrakt znów przesączano, po czym fotometrowano.

b) Próbka zawierająca 1  $\gamma$  Ga w mililitrze.

Postępowano identycznie jak podano przy próbce a).

Wyniki pomiarów próbek a i b zestawiono w tablicach 3 i 4 i na rysunku 5.



Tablica 3. Zależność absorpcji światła ekstraktu benzenowego formazanu trójfenylowego próbki bez Ga.

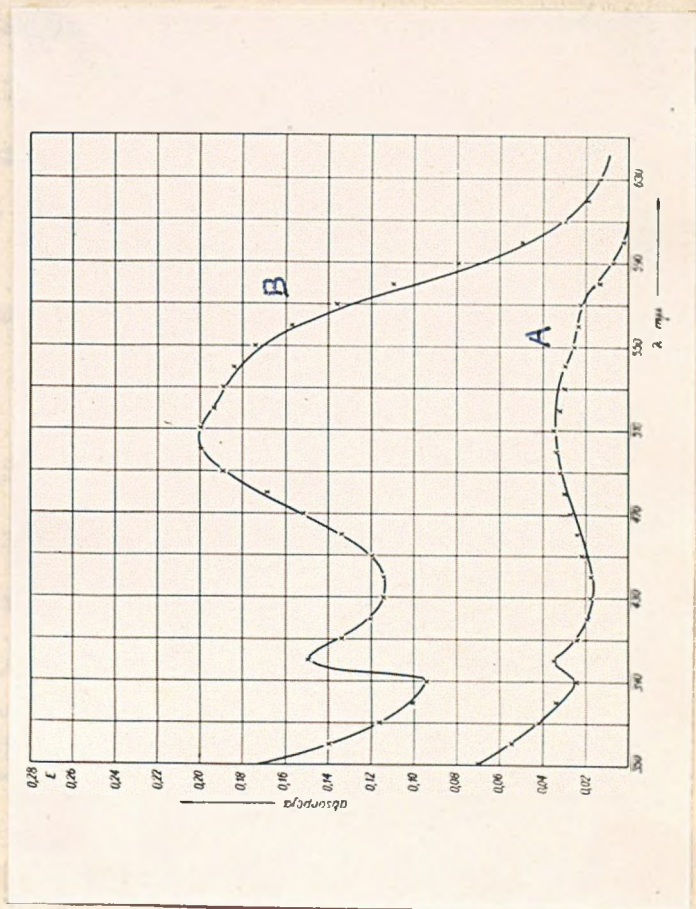
L.p.	$\mu$	E	L.p.	$\mu$	E
1	350	0,070	26	475	0,029
2	355	0,062	27	480	0,030
3	360	0,055	28	485	0,032
4	365	0,049	29	490	0,032
5	370	0,042	30	495	0,035
6	375	0,036	31	500	0,034
7	380	0,034	32	505	0,035
8	385	0,030	33	510	0,035
9	390	0,025	34	515	0,035
10	395	0,025	35	520	0,032
11	400	0,035	36	525	0,032
12	405	0,035	37	530	0,030
13	410	0,024	38	535	0,030
14	415	0,023	39	540	0,030
15	420	0,020	40	550	0,026
16	425	0,020	41	560	0,024
17	430	0,019	42	570	0,023
18	435	0,019	43	580	0,014
19	440	0,019	44	590	0,008
20	445	0,020	45	600	0,002
21	450	0,022	46	610	0,000
22	455	0,023	47	620	0,000
23	460	0,024	48	630	-
24	465	0,025	49	640	-
25	470	0,027	50	650	-



Tablica 4. Zależność absorpcji światła ekstraktu benzenowego formazanu trójfenylowego próbki zawierającej 1  $\delta$  Ga w ml.

L.p.	m $\mu$	E	L.p.	m $\mu$	E
1	350	0,175	26	475	0,160
2	355	0,155	27	480	0,170
3	360	0,140	28	485	0,180
4	365	0,129	29	490	0,190
5	370	0,117	30	495	0,195
6	375	0,110	31	500	0,200
7	380	0,102	32	505	0,200
8	385	0,098	33	510	0,200
9	390	0,095	34	515	0,198
10	395	0,095	35	520	0,195
11	400	0,149	36	525	0,193
12	405	0,142	37	530	0,190
13	410	0,135	38	535	0,186
14	415	0,127	39	540	0,184
15	420	0,121	40	545	0,179
16	425	0,117	41	550	0,175
17	430	0,115	42	560	0,158
18	435	0,115	43	570	0,137
19	440	0,115	44	580	0,110
20	445	0,117	45	590	0,080
21	450	0,120	46	600	0,050
22	455	0,126	47	610	0,030
23	460	0,134	48	620	0,020
24	465	0,142	49	630	0,014
25	470	0,152	50	640	0,010





Bys.5. Zależność absorpcji światła ekstraktu benzenowego formazanu trójfenylowego próbki nie zawierającej galu (krzywa A) oraz zawierającej 1 % Ga w mililitrze roztworu (krzywa B).



Sprawdzenie stosowności prawa Lamberta-Beera.

Wyznaczenie krzywej wzorcowej.

Sposób postępowania.

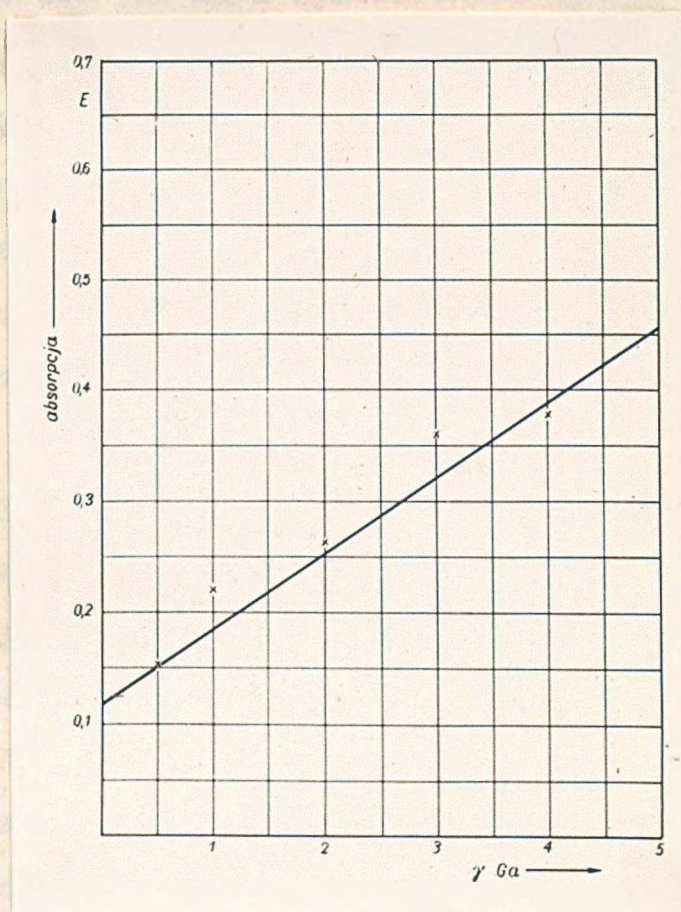
Postępowano tak samo jak przy wyznaczaniu maksimum absorpcji światła przez benzenowe roztwory formazanów zachowując następujące stężenia  $G_a$  0,5, 1, 2, 3, 4, 5  $\times G_a$  w mililitrze roztworu. Zabarwione czerwono ekstrakty benzenowe fotometryrowano przy  $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ .

Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 5 i na rysunku 6.

Tablica 5. Sprawdzenie prawa Lamberta-Beera dla roztworów benzenowych formazanów z próbek zawierających od 0,5 do 5  $\times G_a$ .  $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ . Kiuweta kwarcowa 1 cm.

L.p.	$\gamma G_a/\text{ml}$	E
1	0,5	0,152
2	1,0	0,220
3	2,0	0,262
4	3,0	0,360
5	4,0	0,380
6	5,0	0,460





Rys.6. Krzywa wzorcowa dla ekstraktów benzenowych formazanów z próbek zawierających od 0,5 do 5  $\gamma$  Ga w ml.  $\lambda = 510$  m $\mu$ .  
Kiuweta kwarcowa 1 cm.



### Wyniki.

Z pomiarów zestawionych w tablicach 3 i 4 oraz krzywych na rysunku 5 widać, że maksimum absorpcji światła benzenowego roztworu formazanu próbki nie zawierającej galu przypada przy długości fali świetlnej około  $510 \text{ m}\mu$  i wynosi około 0,035. Wynika stąd, że chlorek trójfenylotetrazoliowy jest częściowo rozpuszczalny w benzenie, a poddany redukcji hydrazyną przechodzi w formazan. Ekstrakt benzenowy zawierający 1  $\delta$  Ga w mililitrze po zredukowaniu hydrazyną fotometrowany, wykazuje maksimum absorpcji światła przy tej samej długości fali świetlnej  $510 \text{ m}\mu$ , ale jest ono o wiele wyższe i wynosi 0,20.

Do pomiarów absorpcji może więc być użyty tańszy przyrząd np fotometr Pulfricha z zastosowaniem odpowiedniego filtru.

Krzywa analityczna przedstawiona na rysunku 6 nie posiada prostolinijnego przebiegu, mimo, że jest to jeden z lepszych wyników dokonywanych prób. Zauważono, że w tej metodzie dłuższy czas wstrząsania ekstraktu benzenowego z roztworem wodnym hydrazyny oraz temperatura odgrywają dużą rolę. Przy dłuższym czasie wstrząsania, około 30 minut, absorpcja światła była wyższa. Ekstrakt benzenowy ogrzewany z hydrazyną do temperatury



40°C wymagał krótszego czasu wstrząsania do osiągnięcia wyższej absorpcji światła.

Metoda jest kłopotliwa, dalszych badań narażenie zaniechano.



- 2.5. Spektrofotometryczne oznaczanie galu chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym. Wstęp, wyznaczenie maksimum absorpcji światła ekstraktów benzenowych zawierających gal i bez galu. Ustalanie optymalnych warunków pomiaru przez badanie wpływu stężenia chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego i kwasu solnego, czasu wstrząsania przy ekstrakcji, ekstrakcji jedno i dwukrotnej, czasu działania światła dziennego na ekstrakt benzenowy. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Ocena powtarzalności i dokładności wyników. Wpływ obcych jonów. Oznaczenie galu obok żelaza, cynku, glinu, indu i talu chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym i zielenią malachitową.



## 2.5. Spektrofotometryczne oznaczanie galu chlorkiem 2,3,5-trójfenyLOTetrazoliowym.

Wstęp.

W opisywaniu metody oznaczania galu w p.2.4. przedstawionej pracy zaznaczono, że chlorek 2,3,5-trójfenyLOTetrazoliowy został po raz pierwszy zastosowany w chemii analitycznej. Tworzy on trudno rozpuszczalne związki z chlorokompleksowymi jonami galu, indu, talu, cynku, antymonu, cyny, żelaza i innymi.

Zwrócono uwagę głównie na kompleks galowy. Z próbki zawierającej około 100 mg Ga w 6 M roztworze kwasu solnego strącono przy użyciu 2 procentowego wodnego roztworu chlorku 2,3,5-trójfenyLOTetrazoliowego biały, krystaliczny osad kompleksu. Czterochlorogalan 2,3,5-trójfenyLOTetrazoliowy jest związkiem bezbarwnym, krystalicznym, bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie, dobrze w chloroformie i częściowo w benzenie. Pozostawiony na świetle żółknie, analogicznie do chlorku trójfenyLOTetrazoliowego(65,70).

6 M roztwór kwasu solnego zawierający małe ilości galu od 0,5 do 5  $\mu$  w 1 mililitrze reaguje z chlorkiem trójfenyLOTetrazoliowym, a utworzony związek z galem daje się ekstrahować benzenem. Bezbarwny ekstrakt benzenowy poddany fotometrycz-



niu wykazuje silną absorpcję światła w ultrafiolecie przy długości fali świetlnej 278 nm. Stwierdzono też, że kompleksy żelaza i talu na trzecim dodatnim stopniu utlenienia powstałe działaniem chlorku trójfenylotetrazoliowego w tych samych warunkach też są ekstrahowane benzenem i przeszkadzają w oznaczaniu galu. Trudność tę można usunąć, ponieważ jony żelaza zredukowane do drugiego stopnia, a jony talu do pierwszego, nie tworzą kompleksów z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym rozpuszczalnych w benzenie.

Redukcję najlepiej przeprowadza się roztworem chlorku tytanawego w kwasie solnym.

Jony tytanu na trzecim i czwartym stopniu utlenienia też nie przeszkadzają w oznaczaniu galu przy fotometrowaniu roztworów benzenowych jego kompleksu z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym.

Wykorzystując tę specyficzną <sup>a</sup>właśność łatwego ekstrahowania benzenem kompleksu galowego z chlorkiem 2,3,5-trójfenylotetrazoliowym postanowiono opracować nową metodę oznaczania śladowych ilości galu.

Pomiary fotometryczne dokonywano na spektrofotometrze "Unicam" SP 500 używając kiuwet kwarcowych 1 centymetrowych.

Przygotowano następujące odczynniki:

1. Podstawowy roztwór galu w 6 M kwasie solnym zawierającym 1 g Ga w litrze.



2. Kwas solny stężony cz.d.a.
3. Kwas solny rozcieńczony 1:1.
4. Kwas siarkowy cz.d.a. rozcieńczony wodą 1:1.
5. Chlorek 2,3,5-trójfenyloctetrazoliowy cz.d.a.  
o stężeniu 4 g w 100 ml wody i 2 g w 100 ml wody.
6. Chlorek tytan<sup>a</sup>owy cz.d.a. około 15 procentowy  
roztwór w około 5 M kwasie solnym.
7. Benzen cz.d.a.
8. Podstawowy roztwór glinu w 6 M kwasie solnym  
o stężeniu 0,25 mg Al w mililitrze.
9. Podstawowy roztwór żelaza w 6 M kwasie solnym  
o stężeniu 1 mg Fe w mililitrze.
10. Podstawowy roztwór indu w 6 M kwasie solnym  
o stężeniu 1 mg In w mililitrze.
11. Podstawowy roztwór talu w 6 M kwasie solnym  
o stężeniu 1 mg Tl w mililitrze.
12. Podstawowy roztwór cynku w 6 M kwasie solnym  
o stężeniu 1 mg Zn w mililitrze.
13. Pirosiarczan sodowy cz.d.a.

Wszystkie preparaty, z których sporządzano roztwory używane w tej metodzie zostały przebadane jakościowo spektrograficznie. Analizę tę wykonano stosując elektrody o znanej charakterystyce czystości. Zdjęć dokonywano spektrografem kwarcowym f-my Zeiss, typu Q-12, na płytach Agfa Blau-Rapid, w łuku prądu zmiennego, pod napięciem 220 V, przy natężeniu 5 amperów. Czas naświetlania 10 sekund. Szerokość szczeliny spektrografu 0,005 mm.



Do sporządzenia wyjściowych roztworów metali użyto skontrolowane spektralnie preparaty, a mianowicie siarczan amonowo żelazawy, tlenek glinowy, tlenek indowy, azotan talawy i cynk metaliczny.

Sporządzanie podstawowego roztworu galu.

Odważono w tygielku platynowym 0,2688 g ch.cz. tlenku galowego  $Ga_2O_3$ , dodano 25 ml kwasu siarkowego rozcieńczonego wodą 1:1, ogrzewano na łaźni powietrznej do pojawienia się dymów. Nadmiar kwasu siarkowego odpędzono. Powstały siarczan galowy po ochłodzeniu rozpuszczono w kwasie solnym rozcieńczonym wodą 1:1. Klarowny roztwór przeniesiono do kolby miarowej o objętości 200 ml i uzupełniono do kreski kwasem solnym rozcieńczonym 1:1, (dla przygotowania podobnego roztworu można też odważyć tlenek galowy stopić z nadmiarem  $K_2S_2O_7$ , a otrzymany stop wyługować kwasem solnym rozcieńczonym 1:1).

Sporządzanie roztworu chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego.

(Cztery lub dwa gramy chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego (produkcji Zespołowego Gospodarstwa Pomocniczego Politechniki Śląskiej) rozpuszczono w 100 ml dwukrotnie destylowanej wody. Roztwory przechowywano w ciemnych butelkach.



Wstępne wyznaczenie maksimum absorpcji światła ekstraktów benzenowych a) czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego b) chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego.

Postępowanie.

Przypadek a) W kolbce o objętości 50 ml, 10 ml roztworu galu w rozcieńczonym kwasie solnym zawierającym 2  $\gamma$  Ga w 1 mililitrze zmieszano z 5 ml wodnego roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego o stężeniu 4 g w 100 mililitrach wody. Ekstrahowano wstrząsając 10 minut z 10 mililitrami benzenu. Ekstrakt przesączono i mierzono absorpcję światła wobec czystego benzenu. Wyniki zestawiono w tabelicy 7 i na rysunku 7 krzywa A.

Przypadek b) Postępowano tak jak w przypadku "a", z tą tylko różnicą, że próbka "b" nie zawierała galu. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 6 i na rysunku 7 krzywa B.



Tablica 6. Zależność absorpcji światła od długości fali ekstraktu benzenowego próbki zawierającej chlorek trójfenyloctetrazoliowy bez galu (próbka b).

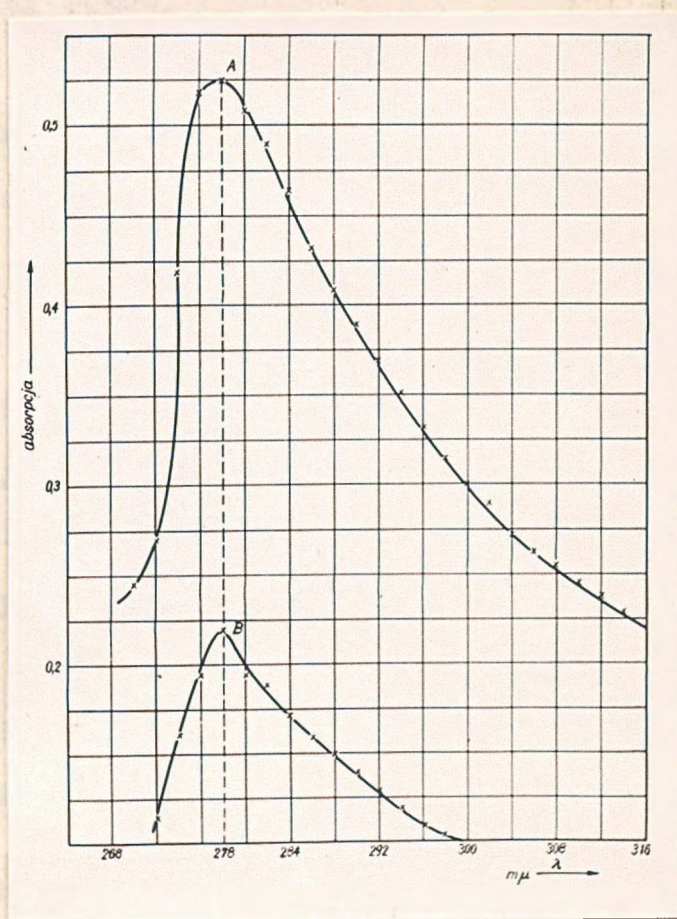
L.p.	$\lambda$ m $\mu$	E
1	268	0,00
2	270	0,00
3	272	0,115
4	274	0,164
5	276	0,195
6	278	0,220
7	280	0,195
8	282	0,188
9	284	0,171
10	286	0,158
11	288	0,150
12	290	0,140
13	292	0,130
14	294	0,121
15	296	0,110
16	298	0,105
17	300	0,101
18	-	
19		
20		



Tablica 7. Zależność absorpcji światła ekstraktu benzenowego kompleksu chlorogalowotrójfenylotetrazoliowego.

Lp.	$\lambda$ m $\mu$	E	Lp.	$\lambda$ m $\mu$	E	Lp.	$\lambda$ m $\mu$	E
1	268	0,124	31	328	0,175	61	388	0,055
2	270	0,246	32	330	0,167	62	390	0,053
3	272	0,271	33	332	0,160	63	392	0,050
4	274	0,420	34	334	0,155	64	394	0,046
5	276	0,520	35	336	0,149	65	398	0,042
6	278	0,525	36	338	0,149	66	400	0,037
7	280	0,510	37	340	0,139	67	402	0,036
8	282	0,490	38	342	0,135	68	404	0,035
9	284	0,465	39	344	0,130	69	406	0,033
10	286	0,435	40	346	0,128	70	408	0,033
11	288	0,410	41	348	0,124	71	410	0,033
12	290	0,390	42	350	0,122	72	412	0,030
13	292	0,370	43	352	0,120	73	415	0,026
14	294	0,352	44	354	0,115	74	420	0,025
15	296	0,333	45	356	0,113	75	425	0,025
16	298	0,315	46	358	0,110	76	430	0,025
17	300	0,300	47	360	0,109	77	435	0,023
18	302	0,290	48	362	0,105	78	440	0,020
19	304	0,275	49	364	0,101	79	450	0,019
20	306	0,265	50	366	0,095	80	460	0,016
21	308	0,255	51	368	0,094	81	470	0,015
22	310	0,245	52	370	0,090	82	480	0,012
23	312	0,238	54	372	0,088	83	490	0,010
24	314	0,230	55	374	0,084	84	500	0,008
25	316	0,220	56	376	0,080	85	520	0,006
26	318	0,213	57	378	0,075	86	530	0,005
27	320	0,205	58	380	0,072	87	540	0,004
28	322	0,197	59	382	0,068	88	560	0,004
29	324	0,190	60	384	0,062	89	580	0,003
30	326	0,184	61	386	0,060	90	600	0,001





Rys.7. Zależność absorpcji światła ekstraktu benzene-  
wego kompleksu chlorogalowotrójfenylotetrazo-  
liowego (krzywa A).  
Zależność absorpcji światła ekstraktu benzene-  
wego samego chlorku trójfenylotetrazoliowego  
(krzywa B).



Z pomiarów dokonanych na próbkach "a" i "b" wynika, że maksimum absorpcji światła ekstraktu benzenowego, próbki nie zawierającej galu, jedynie sam chlorek trójfenylotetrazoliowy, leży przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$  i wynosi 0,200, a próbki zawierającej 2  $\%$  Ga, przy takim samym postępowaniu też przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ , wynosi jednak znacznie więcej, bo aż 0,525.

Ustalanie optymalnych warunków pomiaru absorpcji światła przez badanie wpływu

1. stężenia chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego
2. stężenia kwasu solnego
3. czasu wstrząsania przy ekstrakcji próbki benzenem
4. ekstrakcji jedno i dwukrotnej
5. czasu działania światła dziennego na ekstrakt benzenowy.

1. Wpływ stężenia chlorku trójfenylotetrazoliowego na wartość absorpcji światła.

Sposób postępowania.

Do 10 mililitrów roztworu 6 M HCl o zawartości 2  $\%$  Ga w mililitrze wprowadzono od 0,2 ml do 4 ml dwuprocentowego wodnego roztworu chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego, uzupełniano odpowiednio kwasem solnym stężonym i rozcieńczonym, tak, aby zachować stałość stężenia kwasu solnego w badanych próbkach o stałej objętości 15 ml. Następnie ekstra-



howano wstrząsając przez 5 minut z 10 mililitrami benzenu, przesączone ekstrakty fotometrowano przy długości fali świetlnej 278 mμ.

Wyniki zestawiono w tablicy 8 i na rysunku 8. Z przebiegu krzywej na rysunku 8 wynika, że optymalna ilość chlorku trójfenylotetrazoliowego wynosi 2 ml. dwuprocentowego wodnego roztworu.

Tablica 8. Zależność absorpcji światła od ilości dodawanego 2% roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego.

L.p.	ml 2% /TPT/Cl <sup>x</sup>	ml stęż. HCl	ml rozc. HCl 1:1	ml benzenu	$\lambda$ mμ	E
1	0,0	0,0	13,0	10	278	0,030
2	0,2	0,2	12,6	10	278	0,300
3	0,4	0,4	12,2	10	278	0,380
4	0,6	0,6	11,8	10	278	0,420
5	0,8	0,8	11,4	10	278	0,440
6	1,0	1,0	11,0	10	278	0,471
7	1,5	1,5	10,0	10	278	0,530
8	2,0	2,0	9,0	10	278	0,568
9	3,0	3,0	7,0	10	278	0,571
10	4,0	4,0	5,0	10	278	0,573

x) /TPT/Cl skrót nazwy związku chlorku trójfenylotetrazoliowego (Triphenyl-tetrazolium chlorid).

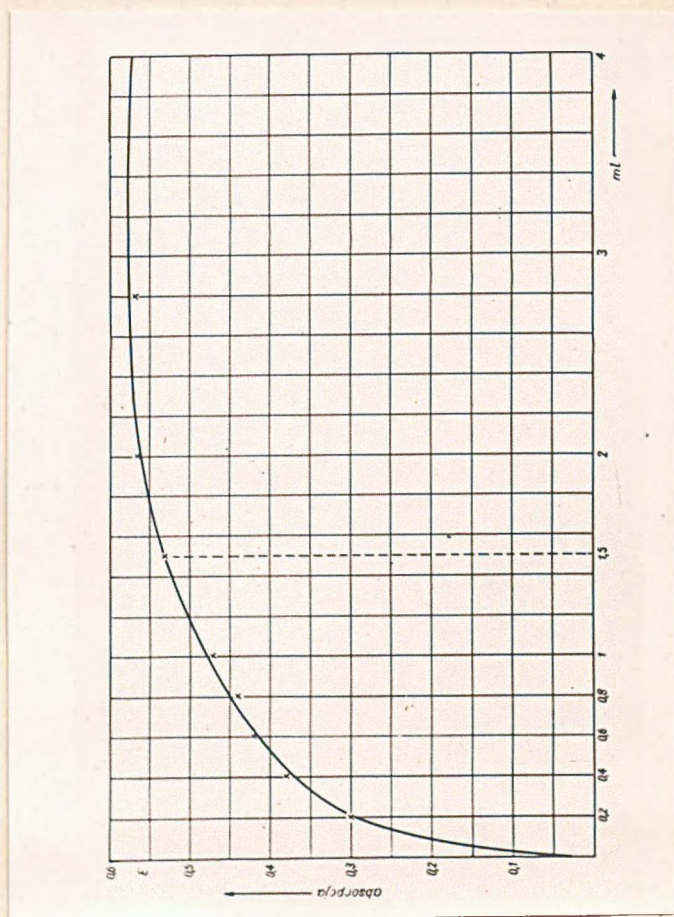


## 2. Wpływ stężenia kwasu solnego na absorpcję światła.

Próby przeprowadzono przy stężeniach kwasu solnego od 2 n do 8 n. Stężenie galu zachowano stale 2  $\gamma$  Ga w 1 mililitrze, dodawano do wszystkich próbek stale 2 mililitry 2 procentowego roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego. Następnie dodawano wody dwukrotnie destylowanej i kwasu solnego stężonego cz.d.a. w takich ilościach, aby całość każdej próbki przed ekstrakcją miała objętość 15 ml, a stężenie kwasu solnego wahało się od 2 do 8 molarnego. Stężenia kwasu były jedynie bardzo zbliżone do tych liczb całkowitych, zaokrąglenie to nie miało większego znaczenia dla pomiaru i oznaczenia warunków optymalnych. Do sporządzonych w opisany sposób próbek wlewano po 10 ml benzenu, ekstrahowano 5 minut, przesączony ekstrakt fotometrowano przy długości fali świetlnej 278 m $\mu$ .

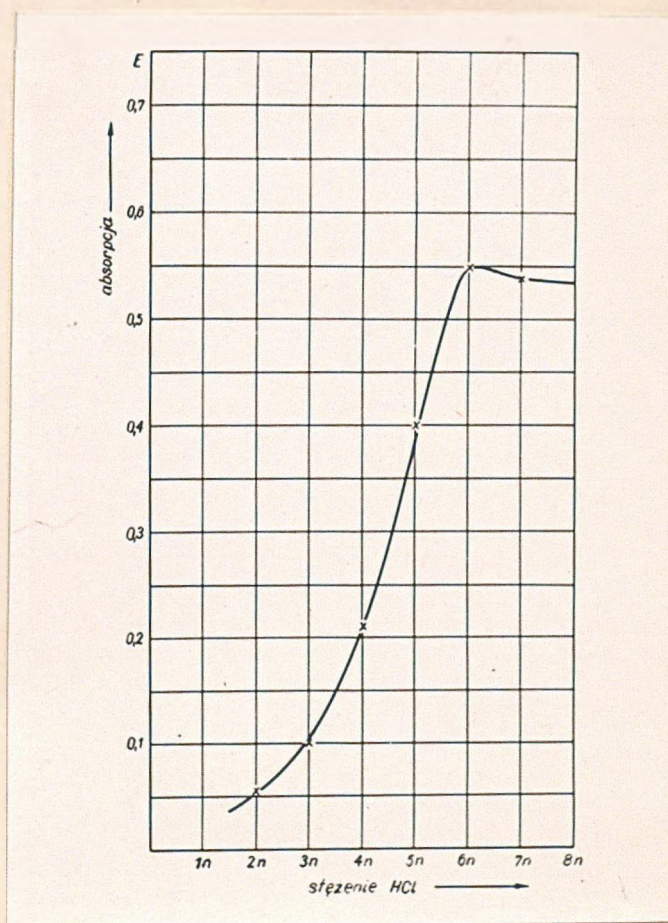
Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 9 oraz na wykresie rysunku 9.





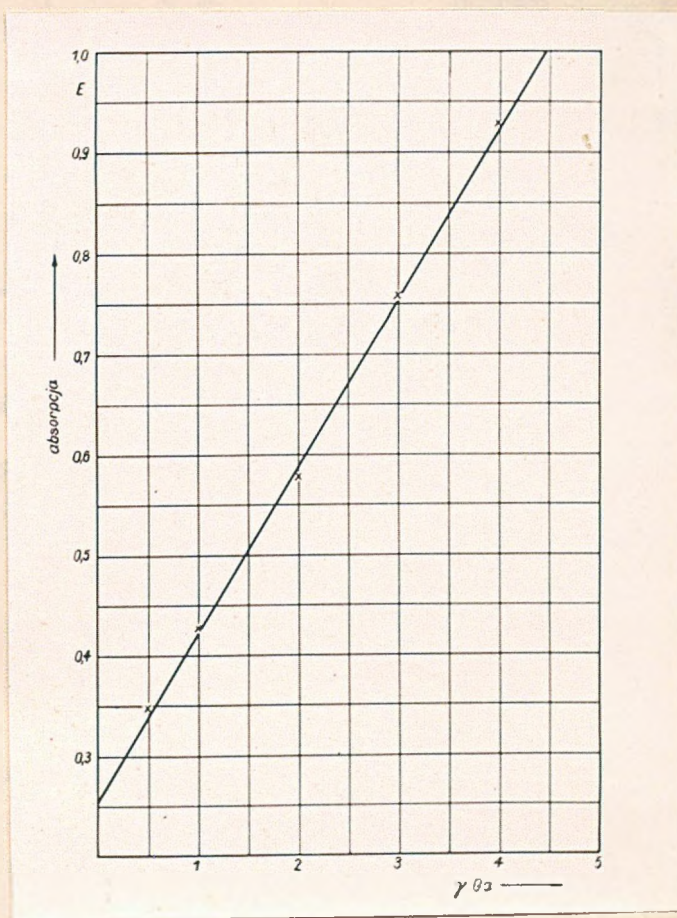
Rys.8. Zależność absorpcji światła od ilości dodawanych ml 2% roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego.  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ . Kiuweta kwarcowa 1 cm.





Rys.9. Wpływ stężenia kwasu solnego na wartość absorpcji światła przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$  ekstraktu benzenowego kompleksu chlorogalotrójfenylotetrazoliowego. Kiuweta kwarcowa 1 cm.





Rys.10. Krzywa wzorcowa dla roztworów benzenowych kompleksów chlorogalowotrójfenylotetrazoliowych dla próbek od 0,5 do 5  $\gamma$  Ga/ml.

$\lambda = 278 \text{ m}\mu$ , kiuweta 1 cm.



Tablica 9. Wpływ stężenia kwasu solnego na wielkość absorpcji światła ekstrahowanych próbek.  $\lambda = 278 \text{ nm}$ .

L.p.	Stężenie HCl	E
1	2 n	0,056
2	3 n	0,103
3	4 n	0,210
4	5 n	0,401
5	6 n	0,551
6	7 n	0,541
7	8 n	0,540

Z zestawienia w tablicy 9 i rysunku 9 wynika, że maksimum absorpcji światła wypada przy 6 n stężeniu kwasu solnego.

### 3. Wpływ czasu ekstrakcji próbki benzen<sup>em</sup>x.

#### Postępowanie.

Do 10 ml próbek o zawartości 2  $\gamma$  Ga w mililitrze dolano po 2 ml 2% roztworu /TPT/Cl, następnie tyle kwasu solnego, aby objętość próbek wynosiła 15 ml, a stężenie kwasu solnego 6 M. Próbki ekstrahowano 10 ml benzenu wstrząsając od 5 minut do 30 sekund. Ekstrakty fotometrowano przy  $\lambda = 278 \text{ nm}$ .

Wyniki zestawiono w tablicy 10.



Tablica 10. Wpływ czasu ekstrahowania na wielkość absorpcji światła.

L.p.	Czas wytrząsania	E		
1	5'	0,561	0,560	0,557
2	4,5'	0,560	0,555	0,558
3	4,0'	0,552	0,558	0,556
4	3,5'	0,560	0,551	0,559
5	3,0'	0,558	0,562	0,560
6	2,5'	0,561	0,552	0,538
7	2,0'	0,557	0,556	0,545
8	1,5'	0,555	0,560	0,554
9	1,0'	0,562	0,561	0,563
10	0,5'	0,561	0,553	0,560

Z pomiarów czasu wytrząsania i absorpcji światła wynika, że wystarczy 30 sekundowe wstrząsanie roztworu z benzenem aby wyekstrahować tyle kompleksu chlorogalowo trójfenylotetrazoliowego, co przez wstrząsanie 5 minutowe. W dalszych pomiarach stosowano ekstrakcję przez wstrząsanie 30 sekundowe.

#### 4. Wpływ ekstrakcji jedno i dwukrotnej na wielkość absorpcji światła.

##### Postępowanie.

Do rozdzielacza o objętości około 100 ml wprowadzono 20 ml roztworu 6 M <sup>HCl</sup> zawartości 4 % Ga w mililitrze, dodano 4 ml 2 procentowego roztworu chlorku



trójfenylotetrazoliowego, uzupełniono do 30 ml kwasem solnym zachowując jego stężenie w próbce 6 M. Następnie dodano 20 ml benzenu, ekstrahowano 30 sekund, przesączony ekstrakt fotometrowano przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$  - absorpcja światła wynosiła 0,952.

Z frakcji wodnej odmierzone 15 ml, dolano 10 ml benzenu, ekstrahowano też 30 sekund, ekstrakt przesączony poddano fotometrowaniu przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$  - absorpcja światła wynosiła 0,07, mniej niż w przypadku próbki nie zawierającej galu.

Z tego pomiaru wynika, że jednorazowa ekstrakcja wystarcza.

##### 5. Wpływ czasu działania światła dziennego na ekstrakt benzenowy kompleksu galowego.

Dla zbadania trwałości ekstraktów benzenowych kompleksu chlorogalowotrójfenylotetrazoliowego wykonano pomiary absorpcji światła próbki o stężeniu  $2 \text{ } \mu\text{Ca}$  w mililitrze natychmiast po ekstrakcji, następnie fotometrowano ten sam ekstrakt poddany działaniu światła dziennego po 1, 2, 8, 12, 24 godzinach.

Wyniki podano w tablicy 11.



Tablica 11. Zależność absorpcji światła od czasu działania światła dziennego na ekstrakt.

L.p.	Czas	$\lambda = 278 \text{ m}\mu$
		E
1	natychmiast	0,563
2	1 h	0,562
3	2 h	0,562
4	8 h	0,562
5	12 h	0,561
6	24 h	0,562

Z wyników zestawionych w tablicy 11 wynika, że praktycznie ekstrakt benzenowy kompleksu chlorogalowotrójfenylotetrazoliowego jest trwały.

Znając optymalne warunki pomiaru absorpcji światła ekstraktów benzenowych kompleksu galowego przystąpiono do sprawdzenia prawa Lamberta-Beera i wyznaczenia krzywej wzorcowej.

Wyznaczanie krzywej wzorcowej.

Postępowanie.

Sporządzono roztwory o zawartości 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5  $\mu\text{g}$  Ga w mililitrze zachowując optymalne warunki pomiaru: stałą objętość roztworu próbki 15 ml, kwasowość 6 M stężenia kwasu solnego, stałą objętość t.j. 2 mililitry dodawanego wodnego



roztworu chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego o stężeniu 2 g w 100 mililitrach wody, stałą objętość tj. 10 mililitrów benzenu użytego do ekstrakcji oraz czas wstrząsania próbki z benzenem 30 sekund.

Ekstrakty wszystkich próbek przesączaano i fotometryrowano przy długości fali świetlnej 278 m $\mu$ .

Wyniki pomiarów absorpcji światła przedstawiono na tablicy 12 i na rysunku 10.

Tablica 12. Zależność absorpcji światła przy stałej długości fali świetlnej  $\lambda = 278$  m $\mu$  od stężenia kompleksu galowego z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym w ekstrakcie benzenowym.

L.p.	Stężenie $\% \text{ Ga/ml}$	E
1	0,5	0,35
2	1,0	0,43
3	2,0	0,58
4	3,0	0,76
5	4,0	0,93
6	5,0	0,10

Ocena powtarzalności i dokładności wyników uzyskanych w oznaczaniu galu opisaną metodą.

Do rozwiązania tego zagadnienia wykorzystano artykuł J. Świętosławskiej p.t. Zastosowanie metod



statystycznych do oceny wyników analizy chemicznej(73).

Wykonano, zachowując najwyższą precyzję, 9 serii (potrójnych) oznaczeń galu w opisanych optymalnych warunkach w próbkach zawierających tę samą ilość galu.

Do sporządzania próbek użyto tych samych roztworów, odmierzano je przy użyciu tych samych biuret i pipet. Również i ekstrakty benzenowe fotometrowano w tej samej kwarcowej kiuwecie 1 centymetrowej przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ .

Do odczytu zawartości galu w próbkach wykorzystano poprzednio uzyskaną krzywą wzorcową.

W tabelicy <sup>13</sup>~~12~~ w kolumnie 2 podano wyniki oznaczeń 9 serii. Wynik średni  $\bar{x}$  obliczono stosując wzór:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

gdzie

$x_1$  - wynik pojedynczego oznaczenia

$n$  - liczba oznaczeń

W kolumnie 3 podano odchylenia czyli różnice  $(x_1 - \bar{x})$  między poszczególnym oznaczeniem a średnią arytmetyczną wszystkich oznaczeń.

W kolumnie 4 kwadraty odchylen  $(x_1 - \bar{x})^2$



Tablica 13. Ocena wyników oznaczania galu.

1	2	3	4
n	$x_i$ Oznaczono Ga	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	1,93	-0,02	0,0004
2	2,07	+0,12	0,0144
3	2,18	+0,23	0,0529
4	1,82	-0,13	0,0169
5	1,91	-0,04	0,0016
6	1,90	-0,05	0,0025
7	1,97	+0,02	0,0004
8	1,94	-0,01	0,0001
9	1,84	-0,11	0,0121
	17,56		0,1013
	$\bar{x} = \frac{17,56}{9} = 1,95$		

Na podstawie danych w tablicy 13 wyznaczono odchylenie standartowe wyniku pojedynczego i średniego oraz przedział ufności dla wyniku średniego na wybranym poziomie ufności 0,95.

Odczylenie standartowe pojedynczego wyniku  $s$  wyliczono ze wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} ; \quad s = \sqrt{\frac{0,1013}{8}} = 0,1125$$



Odchylenie standardowe średniego wyniku  $\bar{s}$  wyliczono stosując wzór:

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2}{n(n-1)}}; \quad \bar{s} = \sqrt{\frac{0,1013}{72}} = 0,0375$$

Przedział ufności na poziomie 0,95 tj. na poziomie 95% obliczono ze wzoru:

$$\mu = \bar{x} \pm t \bar{s}$$

gdzie:

- $\bar{x}$  - średnia arytmetyczna wszystkich oznaczeń
- $t$  - wartość z tablic "Studenta" <sup>(73)</sup> ~~(24)~~
- $\bar{s}$  - odchylenie standardowe średniej arytmetycznej

$$\mu = 1,95 \pm 2,306 \cdot 0,0375$$

$$\mu = 1,95 \pm 0,09$$

Granica górna przedziału ufności wynosi 2,04, a dolna 1,86.

Z tych wyliczeń wynika, że oznaczenia galu podane w tabelicy 13 w kolumnie 2, 2,07, 2,18, 1,82, 1,84 należy odrzucić, ponieważ leżą one poza granicami przedziału ufności poziomu 0,95.

Błąd standardowy dla wyników podanych w tabelicy 13 oznaczeń galu obliczono ze wzoru:

$$v = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100$$

Wynosi on 1,9 %



Wpływ obcych jonów na wyniki oznaczeń galu.

Postępowanie.

Zachowano opisane poprzednio optymalne warunki oznaczania. Zawartość galu w próbkach wynosiła 2  $\gamma$  w mililitrze.

Tablica 14. Wpływ obcych jonów na wyniki oznaczeń galu.

Lp	D o d a n o $\gamma$					Znaleziono $\gamma$ Ga	B ł a d	
	Fe <sup>II</sup>	Al	In	Tl <sup>I</sup>	Zn		roźnica	%
1	10					2,10	+0,10	+ 5
2		8				2,10	+0,10	+ 5
3		100				2,16	+0,16	+ 8
4			2			2,18	+0,18	+ 9
5			3			2,18	+0,18	+ 9
6				2		2,06	+0,06	+ 3
7				10		2,20	+0,20	+10
8					100	0,50	-1,50	-75
9					5	1,98	-0,02	- 1
10	10	25				2,10	+0,10	+ 5
11	10	25	2			2,18	+0,18	+ 9
12	10	25	2	2		2,15	+0,15	+ 7,5
13	10	25	2	2	5	2,10	+0,10	+ 5
14	100	50	2	2	5	2,15	+0,15	+ 7,5

Z zestawienia oznaczeń w tablicy 14 wynika, że wpływ obcych jonów jest wyraźny.

Błąd względny nie przekracza na ogół 10% za wyjątkiem przypadku 8, w którym przy 50-krotnej zawartości jonów cynku błąd wynosi aż -75%, natomiast przy zawartości około 2-krotnej tylko -1%.



Oznaczanie galu obok jonów żelaza, cynku, glinu, indu i talu chlorkiem trójfenylotetrazoliowym i zielenią malachitową.

Postępowanie.

Sporządzono 6 próbek o tej samej zawartości galu 2  $\gamma$  w mililitrze, zachowano opisane optymalne warunki dla metody z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym i zielenią malachitową.

Wyniki oznaczeń podano w tablicy 15.

Tablica 15. Oznaczanie galu obok obcych jonów chlorkiem trójfenylotetrazoliowym i zielenią malachitową.

Lp.	Dodano $\gamma$					znaleziono	Błąd		znaleziono	Błąd	
	Fe <sup>II</sup>	Al	In	Tl <sup>I</sup>	Zn	$\gamma$ Ga met. [TPT] Cl	$\Delta \gamma$	%	$\gamma$ Ga met. ziel. mal.	$\Delta \gamma$	%
1	100	50	2	2	5	2,16	0,16	8	2,19	0,19	8,5
2	100	50	2	2	5	2,20	0,25	10	2,12	0,12	6
3	100	50	2	2	5	2,14	0,14	7	2,22	0,22	11

Omówienie wyników.

Stwierdzono, że chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy reaguje z kompleksowymi jonami galu  $[\text{GaCl}_4]^-$  a utworzony związek daje się ekstrahować benzenem. Ekstrakt benzenowy fotometrowany wykazuje wyraźne maksimum przy



$\lambda = 278 \text{ m}\mu$ . Najwyższą absorpcję światła przy tej samej zawartości galu uzyskuje się przy dodaniu 2 mililitrów 2 procentowego wodnego roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego i przy zachowaniu 6 M stężenia kwasu solnego w badanej próbce. Czas wytrąsania próbki z benzenem jest bardzo krótki, wynosi bowiem 30 sekund, a jednorazowa ekstrakcja wystarcza. Ekstrakty benzenowe są trwałe. Absorpcja światła wzrasta ze stężeniem galu w zakresie od 0,5 do 5  $\gamma$  Ga w mililitrze badanej próbki zgodnie z prawem Lamberta-Beera.

Czułość metody wynosi 0,5  $\gamma$  Ga w mililitrze. Uzyskano dobrą powtarzalność wyników oznaczeń galu opracowaną metodą.

Stwierdzono, że jony  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  i  $\text{Tl}^{1+}$  nie przeszkadzają w oznaczaniu galu, z tym, że zawartość jonów cyjanku nie powinna przekraczać dwukrotnej ilości galu w próbce.

Porównując metodę oznaczania galu obok wymienionych jonów chlorkiem trójfenylotetrazoliowym i zielenią malachitową otrzymano zgodne wyniki oznaczeń.

W obu metodach jest zbliżony zakres i czułość oznaczeń, natomiast czas ustalania się równowagi przy ekstrakcji jest krótszy w opracowanej metodzie.



Szczegółowy sposób postępowania przy oznaczaniu galu chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym.

Do kolbki o objętości 50 ml wlać 10 ml próbki w 6 M kwasie solnym zawierającej od 0,5 do 5  $\gamma$  Ga w mililitrze, dodać 2 mililitry wodnego roztworu chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego o stężeniu 2 g w 100 ml, 2 mililitry kwasu solnego stężonego i 1 ml 15% roztworu chlorku tytanawego w 5 M kwasie solnym, wstrząsać 30 sekund, po czym dolać 10 ml benzenu cz.d.a., wstrząsać ponownie 30 sekund, następnie ekstrakt przesączać przez suchą bibułę i fotometrować w nadfiolecie przy długości fali światła  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ .

Roztwór wzorcowy galu należy sporządzić rozwarzając  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  wysokiej czystości w kwasie siarkowym. Nadmiar kwasu siarkowego usunąć, pozostałość rozpuścić w odpowiedniej ilości kwasu solnego rozcieńczonego wodą 1:1.



## W n i o s k i

1. W przedłożonej pracy chlorek 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowy użyty został po raz pierwszy jako odczynnik analityczny w chemii nieorganicznej.
2. Stwierdzono, że chlorek 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowy reaguje z chlorkowymi kompleksami różnych pierwiastków tworząc barwne lub bezbarwne, trudno rozpuszczalne związki.
3. Kompleksowy jon  $[\text{GaCl}_4]^-$  tworzy z chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym bezbarwny związek łatwo ekstrahujący się benzenem. Roztwór benzenowy tego związku wykazuje maksimum absorpcji światła w ultrafiolecie przy długości fali świetlnej 278 m $\mu$ .
4. Nowa opracowana metody spektrofotometrycznego oznaczania galu obok żelaza, cynku, glinu, indu i talu jest wyjątkowo szybka i prosta, nie wymaga bowiem oddzielenia go od wymienionych pierwiastków. Czułość jej wynosi  $0,5 \mu\text{g}/\text{ml}$  Ga, a dokładność  $\pm 1\%$ .
5. Metoda ta może się nadawać do oznaczania galu w produktach ubocznych hutnictwa glinu oraz w surowym aluminium. Przekazano ją Instytutowi Metali Nieżelaznych, Oddziałowi Metali Lekkich w Skawinie.



Fragmenty niniejszej pracy opublikowano w Chemii Analitycznej 5, 513 (1960) i w Naukowych Zeszytach Politechniki Śląskiej "Chemia", pod tytułem "Spektrofotometryczna i fotometryczna metoda oznaczania galu".

Wyniki tej pracy referowano na sesji naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w dniu 4.X.1960r.

Składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Dr Stefanowi Pawlikowskiemu promotorowi przedłożonej pracy za opiekę naukową oraz za wielką troskliwość i życzliwość okazaną w toku całego przewodu doktorskiego.



## Literatura

1. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 36, Berlin 1936
2. E. Einecke, Das Gallium, Leipzig 1937.
3. M. Beja, Chimie-industrie, 67,45 (1952).
4. G. Wagner, W. Gitzen, Usp. Chim., 22, 106 (1953).
5. W. Haken, Chem. Ind., 10, 537 (1958).
6. I. W. Mellor, Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London 1946.
7. C. A. Jacobson, Encyclopedia of Chemical Reactions 3, 493, New York 1949.
8. W. Flemming, Chimie et industrie 81, 878, 1959.
9. R. Fricke, W. Blencke, Z. anorg. Ch., 143, 183 (1925).
10. W. Fresenius, G. Jander, Handbuch der Analytischen Chemie Berlin 1956.
11. H. Hartkamp, H. Specker, Talanta 2, 67 (1959).
12. G. H. Morrison, H. Freiser, Solvent Extraction in Analytical Chemistry New York, London 1957.
13. E. Einecke, Z. anal. Chem., 93, 109 (1933).
14. L. A. Fijałkow, N. K. Dawidienko, Z. neorg. Chim., 2, 307 (1957).
15. B. N. Iwanow-Jemin, J. I. Rabowik, Z. neorg. Chim., 4, 2228 (1959).
16. K. E. Kleiner, G. J. Gradczyna, Z. neorg. Chim., 5, 202 (1960).
17. S. W. Piatnickij, A. P. Kastyszina, Z. neorg. Chim., 3, 292 (1958)
18. L. Moser, A. Brukl, Monatsh., 50, 181 (1928).
19. L. Moser, A. Brukl, Monatsh., 51, 325 (1929).
20. W. Geilmann, F. Wrigge, Z. anorg. Chem., 209, 129 (1932).
- W. Geilmann, F. Wrigge, Z. anorg. Chem., 212, 32 (1933).



21. L.M.Dennis, I.A.Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1540 (1918)
22. E.Gastinger, *Z. anal. Chem.*, 140, 244 (1953), 140, 252 (1953)
23. W.K.Kuzniecowa, N.A.Tananajew, *Ž. anal. Chim.*, 15, 240 (1960).
24. R.Berg, *Die Chemische Analyse*, 34, 57 (1938).
25. S.Ato, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, 15, 289 (1931).
26. V.Patrovsky', *Chem. Listy*, 47, 1338 (1953).
27. G.W.C.Millner, *Analyst*, 80, 77 (1955).
28. J.Dolezal, V.Patrovsky', Z.Suleck, J.Svasta, *Chem. Listy*, 49, 1517 (1955).
29. F.W.Czerkaszina, *Zawod. Łab.*, 22, 276 (1956).
30. R.H.A.Crawley, *Anal. Chim. Acta*, 19, 540 (1958).
31. N.N.Czudinowa, *Ž. anal. Chim.*, 14, 636 (1959).
32. R.Bechler, A.I.Nutten, W.I.Stephen, *J. Chem. Soc.*, 2438 (1952).
33. O.W.Rollins, D.K.Deischer, *Anal. Chem.*, 26, 768 (1954).
34. N.R.Fetter, D.F.Swinehart, *Anal. Chem.*, 28, 122 (1956).
35. E.N.Winogradowa, N.N.Czudinowa, *Zawod. Łab.*, 11, 1286 (1956).
36. W.I.Łysenko, P.P.Cyb, *Zawod. Łab.*, 23, 794 (1957).
37. W.K.Kuzniecowa, *Z. neorg. Chim.*, 4, 46 (1959).
38. B.A.Cooney, J.H.Saylor, *Anal. Chim. Acta*, 21, 276 (1959).
39. A.Rokosz, T.Senkowski, *Chemia anal.*, 4, 777 (1959).
40. F.Farhan, *Mikrochim. Acta*, 35, 565 (1950).
41. F.A.Pohl, *Z. anal. Chem.*, 141, 81 (1954).
42. F.A.Pohl, *Z. anal. Chem.*, 142, 19 (1954).
43. L.A.Borysienak, *Ž. anal. Chim.*, 12, 704 (1957).



44. E.B.Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Chemical Analysis, 3, 471, New York, London 1959
45. E.B.Sandell, Anal.Chem., 19, 63 (1947).
46. T.Moeller, A.Cohen, Anal.Chem., 22, 686 (1950).
47. H.H.Willard, H.C.Fogg, J.Am.Chem.Soc., 59, 40 (1937).
48. N.S.Polijektow, N.K.Kisieliewa, Ż.anal.Chim., 13, 55 (1958).
49. I.M.Koremman, F.R.Szejanowa, S.D.Kunszyn, Ż.anal.Chim., 15, 36 (1960).
50. H.Onishi, Anal.Chem., 27, 832 (1955).
51. I.A.Sojferman, Zawod.Łab., 24, 823 (1958).
52. L.A.Mołot, Ł.M.Kulberg, Ż.anal.Chim., 11, 198 (1956).
53. L.K.Bradaes, F.Feigel, F.Hecht, Mikrochim.Acta, 269 (1954).
54. Nishikawa Yasuharu, R.Ż.Chim., 19099 (1959).
55. H.Onishi, E.B.Sandel, Anal.Chim.Acta, 13, 59 (1955).
56. I.M.Ladenbauer, O.Slana, Mikrochim.Acta, 1219 (1956).
57. G.G.Karanowicz, L.A.Jonowa, B.L.Podolskaja, Ż.anal.Chim., 13, 439 (1958).
58. D.P.Szczerbow, A.I.Iwankowa, Zawod.Łab., 24, 667 (1958).
59. F.Culkin, J.Riley, Analyst, 83, 208 (1958).
60. W.S.Sałytkowa, E.A.Fabrikowa, Ż.anal.Chim., 13, 63 (1958)
61. A.M.Łukin, G.B.Zawarichina, Ż.anal.Chim., 13, 66 (1958).
62. J.Jankovsky, Talanta, 2, 29 (1959).
63. P.Bevillard, Compt.Rend., 236, 711 (1953).
64. K.Ogiōlda, M.Kowalczyk, T.Pukas, Rudy i Met.Nieżel., 4, 67 (1959).



65. W.Ried, *Angew.Chem.*, 64, 391 (1952).
66. E.H.Swift, *J.Am.Chem.Soc.*, 46, 2375 (1924).
67. G.W.C.Millner, A.I.Wood, I.L.Woodhead, *Analyst*, 79, 272 (1954).
68. G.H.Morrison, H.Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, 13, 207, London 1957.
69. H.Hartkamp, H.Specker, *Talanta*, 2, 67 (1959).
70. H.V.Pechmann, P.Runge, *Ber.*, 27, 2920 (1894).
71. R.Kuhn, D.Jerchel, *Ber.*, 74, 941 (1941).
72. T.Pukas, *Chemia anal.*, 5, 513 (1960).
73. J.Świątosławska, *Przem.Chem.*, 34, 659 (1955).



## Alfabetyczny spis autorów cytowanej literatury.

Liczba w nawiasie oznacza numer pozycji w spisie literatury, liczby bez nawiasów oznaczają numer strony.

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1. Ato S.            | (25), 9            |
| 2. Beja M.           | (3), 2, 4, 6, 7, 8 |
| 3. Belcher R.        | (32), 10           |
| 4. Bery R.           | (24), 9            |
| 5. Bevillard         | (63), 12, 22       |
| 6. Blencke W.        | (9), 5             |
| 7. Borysienok L.A.   | (43), 11           |
| 8. Bradacs L.K.      | (53), 12           |
| 9. Brukl A.          | (18) (19), 9       |
| 10. Cohen A.         | (46), 12           |
| 11. Cooney B.A.      | (38), 10           |
| 12. Crawley R.H.A.   | (30), 10           |
| 13. Culkin F.        | (59), 12           |
| 14. Cyb P.P.         | (36), 10, 11, 15   |
| 15. Czerkaszina F.W. | (29), 10           |
| 16. Czudinowa N.N.   | (31), 10 (35), 10  |
| 17. Dawidienko N.K.  | (14), 5            |
| 18. Dolezal J.       | (28), 10           |
| 19. Deischer C.K.    | (33), 10           |
| 20. Einecke E.       | (2), 2, (13), 5    |
| 21. Fabrikowa E.A.   | (10), 12           |
| 22. Farhan F.        | (40), 11           |
| 23. Feigel F.        | (53), 12           |
| 24. Fetter N.R.      | (34), 10           |
| 25. Fijałkow J.A.    | (14), 5            |
| 26. Flemming W.      | (8), 8             |
| 27. Fogg H.C.        | (47), 11, 12       |
| 28. Freiser H.       | (12), 5, (68), 5   |
| 29. Fresenius W.     | (10), 5, 9         |



30. Fricke R. (9), 5  
 31. Gastinger E. (22), 9  
 32. Geilmann W. (20), 9, 10  
 33. Gitzen W. (4), 2, 5, 6, 7  
 34. Gmelin (1), 2, 4, 6, 7, 8  
 35. Graczyzna G.J. (16), 5  
 36. Haken W. (5), 2, 6, 8  
 37. Hartkamp H. (11), 5, (69), 5  
 38. Hecht F. (53), 12  
 39. Iwankowa A.S. (58), 12  
 40. Iwanow-Jemin B.N. (15), 5  
 41. Jacobson C.A. (7), 2, 4  
 42. Jander G. (10), 5, 9  
 43. Jankovsky' J. (62), 12, 22, 23, 28  
 44. Jemin-Iwanow B.N. (15), 5  
 45. Jerchel D. (71), 30  
 46. Jonowa L.A. (57), 12  
 47. Karanowicz G.G. (57), 12  
 48. Kastyszyna A.P. (17), 5  
 49. Kisieliowa N.K. (48), 11  
 50. Kleiner K.E. (16), 5  
 51. Koremman J.M. (49), 11, 12  
 52. Kowalczyk M. (64), 12, 22  
 53. Kuhn R. (71), 30  
 54. Kulberg Ł.M. (52), 12  
 55. Kuźniecowa W.K. (23), 5, (37), 10  
 56. Laden bauer I.M. (56), 12  
 57. Łukin A.M. (61), 12  
 58. Łysenko W.I. (36), 10, 11, 15  
 59. Mellor I.W. (6), 2, 4  
 60. Millner G.W.C. (27), 10, (67), 5  
 61. Moeller T. (46), 12  
 62. Mołot L.A. (52), 12  
 63. Morrison G.H. (12), 5, (68), 5  
 64. Moser L. (18), 9, (19), 9  
 65. Nutten A.I. (32), 10



66. Ugioida K. (64), 12, 22  
67. Onishi H. (50), (55), 12  
68. Patrovsky V. (26), (28), 10  
69. Pechmann H. (70), 30, 31, 41  
70. Piatnickij S.W. (17), 5  
71. Podolskaja B.L. (57), 12  
72. Pohl F.A. (41), (42), 11  
73. Polijektow N.S. (48), 11  
74. Pukas T. (64), 12, 22, (72), 12  
75. Rabowik J.I. (15), 5  
76. Ried W. (65), 30, 41  
77. Riley J. (59), 12  
78. Rokosz A. (39), 17  
79. Rollins O.W. (33), 10  
80. Runge P. (70), 30, 31, 41  
81. Sałtykowa W.S. (60), 12  
82. Sandell E.B. (44), 11, (45), 11, 12, (55), 12  
83. Saylor J.H. (38), 10  
84. Senkowski T. (39), 17  
85. Slama O. (56), 12  
86. Sojferman I.A. (51), 12  
87. Specker H. (11), 5, (69), 5  
88. Stephen W.I. (32), 10  
89. Suleck Z. (28), 10  
90. Svasta J. (28), 10  
91. Swift E.H. (66), 5  
92. Swinehart D.F. (34), 10  
93. Szczerbow D.P. (58), 12  
94. Szejjanowa F.R. (49), 11, 12  
95. Świętosławska J. (73), 60, 62  
96. Tananajew N.A. (23), 5  
97. Wagner G. (4), 2, 5, 6, 7  
98. Willard H.H. (47), 11, 12  
99. Winogradowa E.N. (35), 10  
100. Wood A.I. (67), 5  
101. Woodhead J.L. (67), 5  
102. Wrigge F. (20), 9, 10  
103. Yasuharu N. (54), 12  
104. Zemanikina G. B. (61), 12



## Spis treści

	str.
Wstęp	2
1. Część ogólna	3
1.1. Gal jako pierwiastek, historia, własności chemiczne i fizyczne, występowanie, wydobywanie i otrzymywanie.	4 - 8
1.2. Dotychczasowe ważniejsze metody ilościowego oznaczania galu, wagowe, objętościowe, polarograficzne, spektrograficzne, kolorymetryczne, fotometryczne i spektrofotometryczne	9 - 12
2. Część doświadczalna	13
2.1. Ogólny plan pracy doświadczalnej	14
2.2. Oznaczanie galu metodą polarograficzną	15- 20
2.3. Fotometryczne oznaczanie galu zielenią malachitową. Wstęp. Sporządzanie roztworów i wyznaczenie maksimum absorpcji benzenowych roztworów kompleksu chlorogalowego z zielenią malachitową. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Wyniki	21- 28
2.4. Pośrednie oznaczanie galu przez fotometryzowanie benzenowych roztworów formazanu. Wstęp. Wyznaczanie maksimum absorpcji benzenowych roztworów formazanów. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Wyniki.	29- 39



str.

2.5. Spektrofotometryczne oznaczanie galu chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym. Wstęp. Wyznaczanie maksimum absorpcji światła ekstraktów benzenowych zawierających gal i bez galu. Ustalanie optymalnych warunków pomiaru przez badanie wpływu stężenia chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego i kwasu solnego, czasu wstrząsania przy ekstrakcji, ekstrakcji jedno i dwukrotnej, czasu działania światła dziennego na ekstrakt benzenowy. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Ocena powtarzalności i dokładności wyników. Wpływ obcych jonów. Oznaczanie galu obok żelaza, cynku, glinu, indu i talu chlorkiem 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowym i zielenią malachitową. Wyniki	40 - 66
Wnioski	67
Podziękowanie	68
Literatura	69 - 72
Alfabetyczny spis autorów cytowanej literatury	73 - 75
Spis treści	76







### SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE GALU CHLORKIEM TRÓJFENYLOTETRAZOLIOWYM

Przeprowadzając studia nad oznaczaniem galu zauważono, że chlorek trójfenylotetrazoliowy tworzy w kwaśnym ośrodku (6 M HCl) z jony  $(\text{GaCl}_4)^-$  związek w stanie stałym biały, łatwo rozpuszczalny w wodzie i ekstrahujący się benzenem.

Pomiary absorpcji światła (wykonane za pomocą spektrofotometru Unicam SP-500) ekstraktu benzenowego w zależności od długości fali wykazały maksimum przy długości fali około 278 m $\mu$ .

Stwierdzono, że roztwory stosują się do prawa Lamberta-Beera przy długości fali 278 m $\mu$  w zakresie stężeń 0,1 — 1  $\mu\text{g Ga/ml}$ .

Jony  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  w podanych warunkach nie przeszkadzają w oznaczaniu galu.

W toku pracy jest zastosowanie analityczne opisanej reakcji.

Gliwice, dn. 2.IV.60 r.

Tadeusz Pukas  
Kat. Chemii Nieorganicznej  
Politechniki Śląskiej,  
Gliwice.

### SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM WITH TRIPHENYLTETRAZOLIUM CHLORIDE

In the course of investigation on gallium determination it was observed that triphenyltetrazolium chloride forms in acid media (6 M HCl) with  $(\text{GaCl}_4)^-$  ion a white in the solid state, water soluble and benzene extractable compound. The absorption measurements of benzene extracts were performed with Unicam SP-500 spectrophotometer. A maximum was observed at wavelength 278 m $\mu$ , and the Lambert-Beer Law was obeyed for concentration range 0.1 — 1  $\mu\text{g Ga/ml}$ .

No interference was observed in the presence of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  in given conditions of determination. An analytical application of this reaction is in the course of studies.

2.IV.1960

Tadeusz Pukas  
Department of Inorganic Chemistry  
Politechnika Śląska, Gliwice



BG Politechniki Śląskiej

nr inw.: 11 - 15054



**Cz.Ab 35639**