

TADEUSZ PUKAS

Katedra Chemii Nieorganicznej

SPEKTROFOTOMETRYCZNA I FOTOMETRYCZNA METODA  
OZNACZANIA GALU

Streszczenie: Opracowano metodę oznaczania galu chlorkiem trójfenylotetrazoliowym przez pomiary absorpcji światła ekstraktów benzenowych przy długości fali 278 m $\mu$ , oraz drugą metodę opartą na fotometrycznym wyciepleniu przy długości fali 510 m $\mu$  produktu redukcji hydrazyną związku kompleksowego jonu (GaCl<sub>4</sub>) z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym w roztworze benzenowym.

Gal, pozornie rzadki pierwiastek chemiczny, występuje w litosferze w większej ilości aniżeli platyna, złoto, srebro a nawet rtęć czy też bizmut. Jest jednak pierwiastkiem bardzo rozproszonym, (1). Najwięcej galu, około 1%, zawiera germanit występujący w ograniczonej ilości w Tsumeb w Afryce (2). Gal towarzyszy cynkowi, glinowi, indowi, germanowi, żelazu, miedzi, manganowi, cyni i antymonowi, zwykle w śladowych ilościach (3,4,5). W hutach wymienionych metali oraz w koksowniach i gazowniach, w różnych pozostałościach, pyłach, szlamach, popiołach, gal znajduje się w ilościach umożliwiającących otrzymanie go na skalę techniczną.

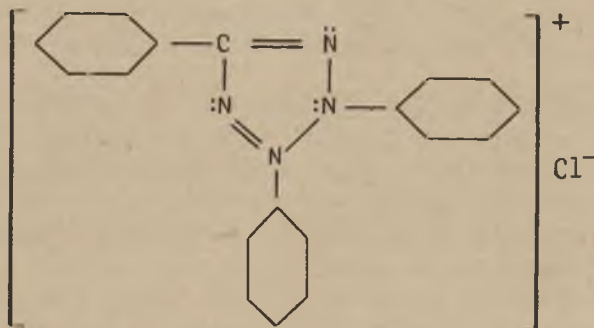
Dotychczasowe metody otrzymywania galu z tych surowców odpadkowych są bardzo kosztowne (1,4).

W ostatnich latach zwrócono większą uwagę na ten pierwiastek z powodu jego specyficznych i ciekawych właściwości fizycznych i chemicznych (1,2,3).

Do wykrywania i oznaczania śladowych ilości galu w różnych surowcach oraz do kontroli procesów otrzymywania galu konieczne są szybkie i czułe metody analityczne.

Literatura ostatnich lat podaje szereg metod wykrywania i oznaczania śladowych ilości galu, między innymi metody spektrograficzne (6,7,8,9), polarograficzne (10,11), spektrofotometryczne (12,13) i fluorymetryczne. W metodach fotometrycznych i fluorymetrycznych używane są odczynniki organiczne tworzące z galum barwne związki. Najwcześniej była zastosowana 8-hydroksychinolina (oksyna) (14), następnie moryna (15), sól amonowa nitrozofenylhydroksylaminy (kupferon) (15), 5,7-dwubromo-8-hydroksychinolina (bromooksyna) (16), sól amonowa kwasu aurynotrójkarboksylowego (aluminon) (17), 1,2,5,8-czterohydroksyantrachinon (chinalizaryna) (18), czteroetylorodamina (rodamina B) (19,20,21), kwas 2-hydroksy-3-chloro-5-nitrobenzeno-(1-azo-2')-1'-hydroksy-8-aminonaftaleno 3',6'-dwusulfonowy (galion) (22,23), zieleń malachitowa (24) i inne.

W niniejszej pracy zastosowano chlorek 2,3,5 trójfenylotetrazoliowy:



Chlorek trójfenylotetrazoliowy łatwo rozpuszczalny w wodzie, w silnie kwaśnym 6 N roztworze HCl tworzy z kompleksowym jonem  $[GaCl_4]^-$  - trudno (w tych warunkach) rozpuszczalny związek I ekstrahujący się benzenem.

### Część doświadczalna

#### Odczynniki i aparatura

Wyjściowy roztwór Ga w 6 N kwasie solnym o stężeniu 1  $\mu\text{g}/1 \text{ ml}$  6 N kwas solny cz.d.a.

Roztwór wodny chlorku trójfenylotetrazoliowego o stężeniu 2 g/100 ml

Benzen cz.d.a.

Roztwór wodny hydrazyny o stężeniu 3 g/100 ml

Do pomiarów absorpcji światła użyto spektrofotometru Unicam SP-500 stosując kiuwety kwarcowe 1 cm.

### Metoda I

#### Oznaczanie maksimum absorpcji światła

Przy zachowaniu optymalnych warunków kwasowości roztworu i stężenia chlorku trójfenylotetrazoliowego mierzono absorpcję światła ekstraktu benzenowego związku I w zależności od długości fali.

#### Postępowanie

10 ml roztworu galu w kwasie solnym 6 N zawierającego 1  $\mu$  Ga w 1 ml przelano do cylindra o objętości 25 ml, dolano 5 ml wodnego roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego o stężeniu 2 g/100 ml, wymieszano, dolano 10 ml benzenu, wstrząsano 30 sekund. Po rozdzieleniu się faz ekstrakt benzenowy przesączono przez suchy sączek. Następnie mierzono absorpcję światła wobec czystego benzenu.

Rysunek 1 przedstawia maksimum absorpcji światła przy długości fali około 278  $m\mu$ .

#### Krzywa wzorcowa

Dokonując pomiarów absorpcji światła przy długości fali 278  $m\mu$  przy zachowaniu opisanych warunków postępowania, stwierdzono wzrost absorpcji światła w zależności od wzrostu stężenia galu, przy czym próbki zawierały od 0,1 do 6  $\mu$  Ga w mililitrze roztworu.

Rysunek 2 przedstawia krzywą wzorcową dla benzenowych ekstraktów związku kompleksowego jonu  $[GaCl_4]^-$  z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym, jest ona zgodna z prawem Lamberta-Beera.

Powtórzone pomiary absorpcji światła na tych samych próbkach po 24 godzinach były bez zmian, dopiero po 72 godzinach i 96 godzinach zauważono wzrost absorpcji.

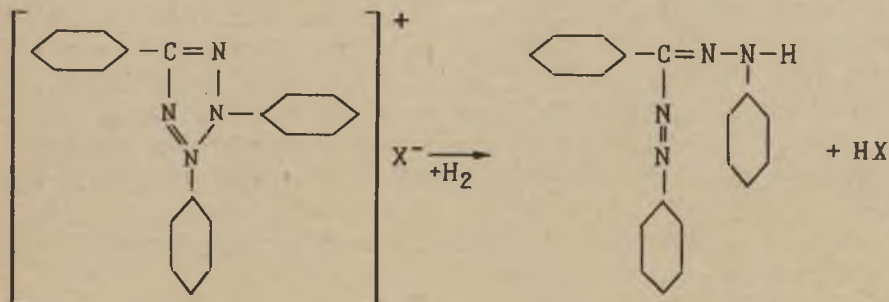
## Wpływ obcych jonów

Obecność jonów przy 10-krotnym nadmiarze  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  nie przeszkadza w oznaczaniu galu w opisanych warunkach. Wymienione jony w silnie kwaśnym środowisku tworzą związki z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym, lecz nie ekstrahują się benzenem.

## Metoda II

Oznaczanie galu przez fotometrowanie produktu redukcji związku I.

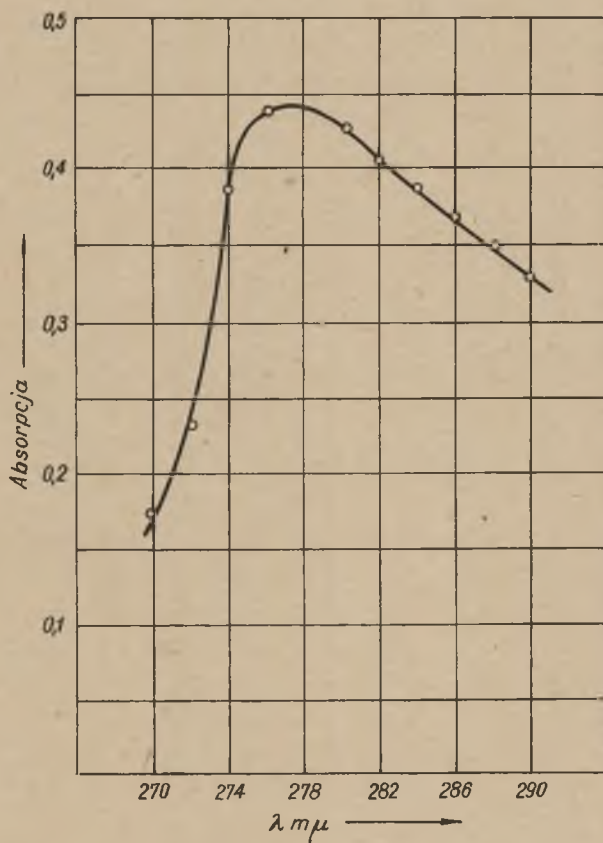
Sól tetrazoliowa pod działaniem środków redukujących przechodzi w związek formazylowy w myśl reakcji



Powstały formazan jest barwikiem czerwonym, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w benzenie.

## Postępowanie

Do cylindra z doszlifowanym korkiem o pojemności 50 ml wiano 20 ml roztworu o stężeniu 1  $\mu$ /ml, 10 ml roztworu chlorku trójfenylotetrazoliowego o stężeniu 2 g/100 ml, zmieszano, dolano 20 ml benzenu i wstrząsano 30 sekund. Ekstrakt benzenowy przesączono przez suchy sącdek. Do cylindra z doszlifowanym korkiem o pojemności 25 ml wiano 10 ml ekstraktu benzenowego, następnie dodano 5 ml około 3% roztworu wodnego hydrazyny i wstrząsano 25 minut. Po rozdzieleniu się faz przesą-



Rys.1. Maksimum absorpcji światła przy długości fali około 278 mμ



Rys.2. Krzywa wzorcowa dla benzenowych ekstraktów związku kompleksowego jonu  $[\text{GaCl}_4]^-$  z chlorkiem trójfenylotetrazolowym

czono ekstrakt benzenowy przez suchy sącdek. Otrzymany klarowny czerwony roztwór formazonu w benzenie fotometrowano i stwierdzono maksimum absorpcji światła przy długości fali około  $510 \text{ m}\mu$ .

Zachowując opisane warunki stwierdzono wzrost absorpcji światła ze wzrostem stężenia Ga w granicach od 0,5 do 5  $\gamma$  Ga w mililitrze roztworu, zgodnie z prawem Lamberta-Beera.

#### Wnioski:

Metoda I pozwala oznaczać Ga przez fotometrowanie bezbarwnego roztworu jego związku z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym w benzenie. Wymaga ona spektrofotometru umożliwiającego mierzenie absorpcji światła w zakresie ultrafioletu.

Metoda II może być stosowana przy użyciu zwykłych fotometrów.

#### BIBLIOGRAFIA

1. W.Haken, Chem.Ind., 10, 537 (1958)
2. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 36, Berlin 1936.
3. E.Einecke, Das Gallium, Leipzig 1937
4. G.Wagner, W.Gitzen, Usp.Chim., 22, 106 (1953)
5. M.Beja, Chimie & industrie, 67, 45 (1952)
6. F.Farhan, Mikrochim. Acta, 35, 565 (1950)
7. F.A.Pohl, Z.anal.Chem., 141, 81 (1954)
8. F.A.Pohl, Z.anal.Chem., 142, 19 (1954)
9. L.A.Borisienok, Z.anal. Chim., 12, 704 (1957)
10. W.J.Łysenko, P.P.Cyb, Zawod. Łab., 23, 794 (1957)
11. W.K.Kuźniecowa, Z.neorg.Chim., 4, 46 (1959)
12. D.P.Szczerbakow, A.J.Iwankowa, Zawod.Łab., 24, 667 (1958)
13. N.S.Połużektow, N.K.Kisielowa, Z.anal.Chim., 13, 555 (1958)

14. E.B.Sandell, Anal.Chem., 19, 63 (1947)
15. L.K.Bradacs, F.Feigl, F.Hecht, Mikrochim. Acta, 269 (1954)
16. J.M.Ladenbauer, O.Slama, Mikrochim. Acta, 1219 (1956)
17. L.A.Mokot, L.M.Kulberg, Z.anal.Chim., 11, 198 (1956)
18. H.H.Willard, H.C.Fogg, J.Am.Chem.Soc., 59, 40 (1937)
19. H.Onishi, E.B.Sandell, Anal.Chim.Acta, 13, 159 (1955)
20. F.Culkin, J.P.Riley, Analyst, 83, 208 (1958)
21. W.S.Sałytkowa, E.A.Fabrikowa, Z.anal.Chim. 13, 63 (1958)
22. A.M.Łukin, G.B.Zawarichina, Z.anal.Chim. 13, 66 (1958)
23. G.G.Karanowicz, L.A.Jonowa, B.L.Podolska, Z.anal.Chim., 13, 439 (1958)
24. J.Jankowsky, Talanta, 2, 29 (1959).

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur Bestimmung des Galliums bei Anwendung des Triphenyl-tetrazoliumchlorides durch Lichtabsorptionsvermessung der Benzolekstrakte bei Wellenlänge von 278 m $\mu$  besprochen. Eine zweite Methode, die besprochen wurde, beruht auf photometrischer Bestimmung bei Wellenlänge 510 m $\mu$  eines mit Hydrazin reduzierter komplexionischer Verbindung  $[\text{GaCl}_4]^-$  mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid in Benzollösung.<sup>4</sup>