

P Ő V O D N Ě O Z N Á M E N I A

Stanovení stop dvojmocného železa v kysličníku železitém

J. NOVÁK

*Fyzikální ústav Československé akademie věd,
Praha*

Je popsán kolorimetrický postup pro určení stop dvojmocného železa v kysličníku železitém, monokrystalech hematitu a hematitových rudách po rozložení vzorku kyselinou chlorovodíkovou. Dvojmocné železo je oddělováno extrakcí chloristanu ferrouinu do chloroformu z prostředí tlumeného octanem sodným a po stínění citranem sodným při hodnotě pH 4 — 5 po zamezení pří-
stupu denního světla. Postup je doporučen pro obsahy Fe(II) nižší než 3 %

Studium rovnováh a růst krystalů látek na basi kysličníku železitého, prováděný řadou laboratoří transportními reakcemi z plynné fáze, vyžaduje určení obsahu dvojmocného železa ve výchozí surovině i v konečných produktech (krystalech).

Otázce stanovení Fe(II) v přítomnosti jeho trojmocné formy je v chemické literatuře posledních let věnována řada prací. Zhodnocení starší literatury je obsaženo v kompendiu W F. Hillebranda [1]. Podrobnou rešerši posledních deseti let z hlediska hutních materiálů obsahuje práce [2], výčet postupů určení Fe(II) z metodického hlediska je uveden v práci [3]. Pro stanovení dvojmocného železa v monokrystalech hematitu, připravovaných ve Fyzikálním ústavu ČSAV chemickými transportními reakcemi z plynné fáze [4], nelze v žádném případě použít odměrných metod pro jejich poměrně malou citlivost a pro velmi omezené množství vzorku (50—100 mg). Nepříznivý poměr pro obsahy dvojmocného železa (1 : 10 000) znemožňuje použití potenciometrické indikace, navážka a obsah Fe(II) vylučují metody polarografické nebo amperometrické.

Z požadavků kladených na stanovení a z popsaných možností rozhodli jsme se řešit daný úkol kolorimetricky za použití 1,10-fenantrolinu. Využili jsme poznatku z prací [5—7], tj. zabránili jsme redukci železitých komplexů s látkami typu dipyridylu v přítomnosti α -hydroxykyselin světlem. Na rozdíl od práce [8] bylo však třeba to ověřit pro stanovení dvojmocného železa vedle vysokých obsahů železité soli. Zároveň s tím bylo nutno řešit otázku úpravy vzorku pro analýsu. Obojí je předmětem předložené práce.

Experimentální část

Chemikálie

Kyselina chlorovodíková pro polovodiče, jednu hodinu redukováná za chladu hliníkovou fólií fy Merck čistoty 99,995 %.

1,10-Fenantrolin, 0,25 % vodný roztok okyselený 1 ml HCl na 1000 ml.

Tlumivý a stínící roztok, připraven smíšením 300 g CH_3COOH p. a. a 205 g NaOH p. a. v 1500 ml vody za přídavku 200 g citranu sodného ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a.). Po ochlazení se pH roztoku upraví přídavkem kyseliny octové nebo hydroxidu sodného na hodnotu 5 na indikátorový papírek. Objem roztoku se doplní destilovanou vodou na 2000 ml.

Hydroxid amonný (0,91), zřed. 1 + 1.

Chloristan sodný, roztok 1 M.

Chloroform čistý, destilovaný.

Destilovaná voda, převařená a vychlazená pod inertním plynem.

Standardní roztok Fe(II), připravený z $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obsahující v 1 ml 10 μg Fe(II).

Láhev s inertním plynem. Byl používán argon pro polovodiče nebo svařovací, zbavovaný stop kyslíku roztokem chloridu mědného v kyselině chlorovodíkové ca 4 N [9]. Regenerace čistícího roztoku byla prováděna přebytkem měděných, mosazných nebo bronzových třísek. Proud vyčištěného argonu byl zaváděn nad hladinu roztoku v odměrných baňkách skleněnými trubicemi \varnothing 8 mm.

Pracovní návod

Do suché odměrné baňky na 100 ml se odváží diferenčně 50–100 mg vzorku, vytěsni se vzduch 5 minutovým zaváděním proudy argonu, přidá se automatickou pipetou 10 ml HCl , zahřeje se k varu a vaří se 2–3 minuty. Pak se znovu přidá 10 ml HCl a udržuje se pod bodem varu. Po rozpuštění vzorku se baňka ochladí, obsah baňky se zředí 30 ml vody, přidá se 10 ml amoniaku, znovu se ochladí a doplní po značku vodou. Odměrná baňka se zazátkuje a promíchá. Do 100 ml dělicích nálevek se odměří 10 ml chloroformu, 1 ml chloristanu, 5 ml fenantrolinu a 20 ml tlumivého roztoku. Potom se osvětlení místnosti upraví na červené. Připipetuje se alikvotní podíl zásobního roztoku vzorku (1–50 ml). Proveďte se extrakce barevného komplexu do chloroformu 1 minutovým třepáním, oddělí se organická fáze do suché kádinky a extrakce se opakuje ještě 3×7 ml podíly chloroformu. Spojené organické výtřepky se sfiltrují suchým skládaným filtrem nebo chomáčkem vaty suchou nálevkou do suché odměrné baňky na 50 ml. Kádinka se vypláchne čistým chloroformem a přelije přes filtr. Pak se baňka doplní čistým chloroformem po značku. Po promíšení se obsah baňky proměňuje do 1 hodiny kolorimetricky v 5 cm květách při vlnové délce 530 nm proti čistému chloroformu. Chloroformový výtřepok již není na světlo citlivý.

Kalibrační křivka se sestojí extrakcí 0–80 μg Fe(II) uvedeným postupem.

Diskuse a závěr

Navrženého postupu bylo použito pro sériovou kontrolu práškového kysličníku železitého a monokrystalického materiálu získávaného chemickými transportními reakcemi z plynné fáze, popřípadě z (cizí) taveniny na obsah dvojmocného železa. Dále byla metoda vyzkoušena na vzorcích kysličníku železitého, které byly použity jako katalysátor při konverzi vodního plynu, a na vzorcích přírodních rud.

Rozklad vzorku byl prováděn kyselinou chlorovodíkovou pod ochrannou

atmosférou inertního plynu. Nebyl pozorován rozdíl mezi výsledky při rozpouštění jak celých krystalů, tak podílů rozdrčených v achátové misce. Rozdrčené vzorky však značně zkracují dobu rozpouštění. Rozklad vzorků probíhá spolehlivě, zavaří-li se navážka vzorku s 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové 2—3 minuty a pak se pouze udržuje na teplotě blízké bodu varu do úplného rozložení vzorku. Podle potřeby se přidává kyselina chlorovodíková ze zásobní láhve. Rozklad azeotropickou směsí kyseliny chlorovodíkové je použitelný pro práškový kysličník železitý, je však zcela nevhodný pro vysoce vyžíhané vzorky a krystalický materiál.

Vzhledem k podmínkám rozkladu vzorku a pracovnímu rozmezí metody s 1,10-fenantrolinem bylo třeba zvolit vhodné složení a koncentraci tlumivého roztoku. Podmínku vysoké tlumící kapacity v rozmezí hodnoty pH 4—5 splňuje použití octanu sodného s kyselinou octovou. Navíc bylo třeba zvolit i vhodnou stínící složku roztoku vzhledem k hydrolyse železité soli, popřípadě k příměsným iontům. Jako stínící složku jsme zvolili citran sodný, který je v literatuře doporučován v práci [10] vedle prací [11, 12], které doporučují chelaton 3 nebo alkalický vínan. Jelikož však světelné záření kratších vlnových délek než 550 nm způsobuje redukci fenantrolinového komplexu železité soli v přítomnosti α -hydroxykyselin nebo chelatonu 3 [13, 14], odstranili jsme jeho rušivý vliv tím, že míšení a zpracování roztoků při rozboru se provádí při osvětlení červené žárovky v zatemněné místnosti. Zmíněná nestabilita způsobená světelným zářením a zvyšování slepého pokusu absorpcí chelátů železitých iontů nás donutily použít extrakčního dělení iontového páru chloristanu ferroinu do chloroformu.

Jak je vidět v tab. 1, výsledky dosažené na vzorcích kysličníku železitého

Tabulka 1
Výsledky stanovení obsahu Fe(II) v kysličníku železitém

Vzorek	Nalezeno Fe(II) % váh.	Průměr stanovení	Materiál
1	0,246 0,237 0,243 0,252 0,261 0,260 0,245 0,256 0,258	0,251	Fe ₂ O ₃ Merck žíhaný v peci na 800 °C
	0,146 0,151 0,151	0,149	Fe ₂ O ₃ Merck práškový
3	0,650 0,640 0,620	0,637	Fe ₂ O ₃ Merck (ČKD)
4	0,061 0,058 0,064	0,061	Fe ₂ O ₃ IMW Jena, NDR
	2,02 2,05	2,03	Fe ₂ O ₃ monokrystaly
6	0,48 0,50 0,48	0,485	hematit ruda (Elba)

jsou velmi dobře reprodukovatelné. Potvrzují skutečnost, že zamezením pří-
stupu denního světla lze velmi dobře použít 1,10-fenantrolinu pro určení stop
dvojmocného železa i v přítomnosti 10 000 násobného přebytku železitých
iontů po stínění doprovodných prvků α -hydroxykyselinami. Střední chyba
stanovení z devíti analys byla 0,008 %, což představuje chybu 3,7 % absolutní
hodnoty výsledku. Další výsledky uvedené v tab. 1 prokazují použitelnost
popsaného postupu na technických vzorcích rozložitelných koncentrovanou
kyselinou chlorovodíkovou nebo zředěnou kyselinou sírovou. Není vyloučena
ani možnost aplikace na ferritové materiály po jejich rozkladu směsí kyseliny
sírové a fosforečné [15], které neobsahují kobalt a větší množství niklu. Přítom-
ný mangan, měď, zinek a kadmium je možno stínit chelatonem 3 na úkor po-
měrně malého snížení citlivosti.

Metodu je možno doporučit pro určení dvojmocného železa, jehož obsahy
se pohybují od 0,01 % do 3 %. Její předností je možnost měření ve viditelné
oblasti spektra a postup dále nevyžaduje předchozího oddělení trojmocné
formy železa, jak doporučují autoři prací [16—18].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

Й. Новак

Физический институт Чехословацкой академии наук,
Прага

Описывается колориметрическое определение следов двухвалентного железа в окиси
железа, в монокристаллах гематита и гематитовых рудах после разложения образца
соляной кислотой. Двухвалентное железо определяется экстракцией перхлората фер-
роина хлороформом из среды буферного раствора уксуснокислого натрия и после
маскировки лимонатом натрия при pH равном 4—5 без приступа дневного света.
Метод рекомендуется для содержания двухвалентного железа меньше, чем 3 %. Найде-
нная относительная ошибка равна 3,7 %.

Preložila T. Dillingerová

DIE EISEN(II)-SPURENBESTIMMUNG IN EISEN(III)-OXID

J. Novák

Physikalisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,
Praha

Es wird ein kolorimetrisches Verfahren der Eisen(II)-spurenbestimmung in Eisenoxid,
Hämatiteinkristallen und Hämatiterzen nach einer Zerlegung der Probe durch konzer-
trierte Chlorwasserstoffsäure beschrieben. Der Ferroin-Eisen(II)-perchloratkomplex
wird durch die Extraktion mit Chloroform aus einer Natriumacetatlösung nach einer
Maskierung mit Natriumcitrat bei einem pH Wert 4—5 abgesondert. Weil der 1,10-Phe-

nanthrolin-Eisen(III)-Komplex in der Anwesenheit von α -Hydroxysäuren oder Komplexon III durch Licht reduziert wird, wird eine Durchführung der Analyse bei rotem Licht empfohlen. Das vorgeschlagene Verfahren wurde für Eisen(II)-Gehalte von 0,01 bis 3 % übergeprüft und es wurde ein relativer Fehler von 3,7 % gefunden.

Preložil J. Novák

LITERATURA

1. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Bright H. A., Hoffmann J. I., *Vybrané metody anorganické analyzy*, 782. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1958.
2. Kondraševa A. L., *Ogněupory* **28**, 475 (1963).
3. Novák J., *Sborník přednášek o čistých chemikáliích*, 68. Kaznějov 1965.
4. Hauptman Z., Dosud nepublikováno.
5. Schulek F., Floderer D., *Z. anal. Chem.* **117**, 176 (1939).
6. Novák J., Arend H., *Talanta* **11**, 898 (1964).
7. Novák J., *Talanta* **12**, 649 (1965).
8. Novák J., Arend H., *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 530 (1964).
9. Berezina J. T., Korosteleva M. M., Broit V. V., *Ž. anal. chim.* **20**, 262 (1965).
10. Bandamer S. L., Scheibe J. P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 317 (1944).
11. Vydra F., Přibil R., *Collection Czech. Chem. Commun.* **26**, 3081 (1961).
12. Walker J. L., Shermann G. D., *Soil. Sci.* **93**, 325 (1962).
13. Jones S. S., Long F. A., *J. Phys. Chem.* **56**, 25 (1952).
14. Suryanarayana A., Kurmaiah N., Somidewanna G., Pandu Ranga Rao V., *Z. anal. Chem.* **202**, 423 (1964).
15. Funke A., Soukromé sdělení.
16. Dinsel L. D., Sweet T. R., *Anal. Chem.* **35**, 2077 (1963).
17. Pedan G. P., Gričenko O. I., *Zavodskaja lab.* **29**, 546 (1963).
18. Verbeek F., *Bull. Soc. chim. Belg.* **70**, 415 (1961).

Do redakcie došlo 11. 5. 1965
V revidovanej podobe 7. 3. 1966

Adresa autora:

Prom. chem. Josef Novák, Fyzikální ústav ČSAV, Praha 8, Lumumbova 1.