

Določevanje silicijeve kisline z želatino v proti ognju odporni keramiki in glinah

Določevanje silicijeve kisline z želatino je pri nas zapostavljen analitski postopek. Opozoriti hočemo nanj v zvezi s termometrično analizo žlinder, ki jo pravkar proučujemo in o kateri bomo kmalu tudi spregovorili. Da ne bi takrat izgubljali časa in prostora, hočemo navesti že sedaj nekaj naših izkustev o uporabnosti tega odličnega obarjalnega reagenta.

UVOD

Pregled literature

Že relativno zgodaj je ugotovil K. L. Weiss¹, da se da izločiti silicijeva kislina z želatino iz klorovodikovo kisle raztopine in da se dobro filtrira. Tudi N. A. Tananaev in M. K. Buičkov² sta obarjala silicijevo kislino z želatino. Vendar se ta postopek ni mogel razširiti v analitiki vse do druge svetovne vojne. Na široko so obravnavali nemški kemiki uporabnost metode za določevanje silicija v jeklu in grodlju na zborovanju kemikov metalurške stroke, na katerem je K. L. Weiss³ podrobno poročal o njej. Mnenja strokovnjakov so se delila. Na splošno so si bili strokovnjaki edini, da je metoda uporabna, kadar gre za relativno nizke vsebine silicija, medtem ko odpove pri visokih vsebinah, kot npr. pri ferosiliciju. Ugotovljene vrednosti silicija so do 3 % nižje od dejanskih. Poleg tega navaja avtor, da se da metoda uporabiti tudi za rude in žlindre. Ni pa bilo govora o proti ognju odpornih materialih.

E. Hammarberg⁴ obravnava isto problematiko, vendar ima bolj pisano izbiro analiziranih vzorcev. Avtor trdi, da je metoda zanesljiva.

Vsekakor se je zanesljivost metode toliko uveljavila, da je sprejeta v Nemčiji v izbor analiznih postopkov⁵. Namesto želatine lahko uporabljamo tudi klej ali vizji klej (Hausenblase).

Pri starih načinih določevanja silicijeve kisline v navzočnosti bora⁶ je nevarno, da preide pri dehidratizaciji silicijeve kisline tudi bor v netopne spojine. V takšnih primerih dobimo v oborini bor skupaj s silicijevo kislino. Pri odkajevanju silicijeve kisline izženemo tudi bor. Rezultati so previsoki.

Avtor navaja novo metodo, ki združuje želatinsko⁷ in glicerolno⁸ metodo. Prednost te metode je, da glicerol zadržuje bor v raztopini, ko dehidratizira silicijevo kislino pri več kot 150° C. Šele nato obarja silicijevo kislino z želatino.

Rezultati se zelo dobro ujemajo z vrednostmi standardnih normalk.

Predhodne raziskave

Iz literaturnih virov povzamemo, da so avtorji preiskovali snovi, ki se v kislinah tope. Manj raziskano je področje glin in keramike. Zato smo morali predhodno rešiti nekaj neznank.

Vzorci smo morali spraviti v topno obliko. Izbrali smo talila z nizkim tališčem. Mešanice natrijevega hidroksida in peroksida ni priporočljiva, ker v začetku precej brizga, sicer je pa ta mešanica odlično talilo za keramiko. Vzeli smo mešanico kalijevega-natrijevega karbonata in natrijevega peroksida. V 10 minutah je bil vzorec razkrojen pri temperaturi rdečega žara, razen dveh primerkov, ki smo ju morali taliti vsaj 15 minut. Boratnih talil nismo uporabili iz znanih razlogov.

Preskusili smo nikljev in debelostenski srebrov lonček. Oba sta odlično prestala preizkušnjo v temno rdečem žaru. V srebrovem lončku smo opravili prek 60 talin in je bil še vedno uporaben. Le alkalno talino iz srebrovega lončka smo raje filtrirali in vzeli alikvot iz večje zatehte, da ni bilo treba odpravljati srebrovega iona iz kisle raztopine. Sedanje skušnje so pokazale, da lahko uspešno talimo snovi z natrijevim ali kalijevim hidroksidom v srebri skodeli, ne da bi se srebro oksidiralo.

Pri izparevanju razredčene kisle raztopine mora paziti, da se stene čaše ne pregrejejo preveč, ker se sicer silicijeva kislina prilepi. Priporočljivo je, da vzamemo nove oziroma površinsko nenagrizene čaše, in da dovajamo toploto predvsem na dno čaše.

Ugotoviti smo morali najugodnejšo koncentracijo klorovodikove kisline. Prav zagotovo je koncentracija klorovodikove kisline bistven pogoj, če hočemo silicijevo kislino kvantitativno oboriti z želatino. Predhodni poskusi so pokazali kako odločilno vpliva koncentracija kisline na kvantitativno izločenje silicijeve kisline z želatino. Ugotovili smo, da mora biti koncentracija klorovodikove kisline vsaj 6 molarna, več ne škodi, manj pa občutno zmanjša rezultate. Koncentracija kloridov ne more nadomestiti koncentracije vodikovih ionov, čeprav govori literatura v prid kloridom. Bistveno je, da se koloidni sol silicijeve kisline depolarizira. Oborino moramo previdno sežigati mo-

kro, da lepo sprhni. Če sežigamo posušeno oborino, želatina tako zogleni, da ogljika ne sežgemo več, kar pokvari rezultat.

Analizni postopek z želatino

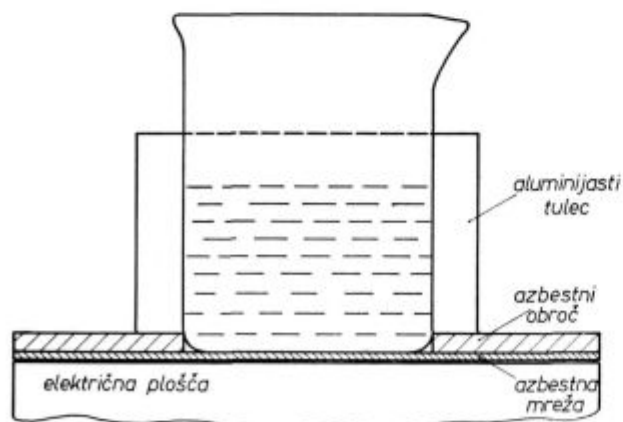
V nikljast lonček natresemo okoli 2 g kalijevega-natrijevega karbonata, nanj nasujemo okoli 4 g natrijevega peroksida. Na to podlago stresemo stehano količino drobno zmletga in posušenega vzorca. V našem primeru jemljemo po 0,5 g zatehte. Vzorec in talilo enakomerno premešamo s platinsko žico ali s tanko stekleno paličico. Zmes enakomerno posujemo s približno 1 g kalijivega-natrijevega karbonata, lonček pa pokrijemo.

Zmes počasi stalimo nad gorilnikom ali pa v primerno temperirani jaškasti pečici. Ko talina steče, jo pustimo nekaj minut pri miru, da snovi med sabo zreagirajo. Seveda je dobro, da pozneje talino večkrat premešamo. Ves čas taljenja skrbimo, da temperatura ni previsoka. Temno rdeča talina popolnoma zadostuje. Boljše je za lonček, da dalj časa talimo, kot pa da ga po nepotrebnem pregrejemo.

Po desetih minutah je vzorec navadno raztaljen. Vsebino ohladimo. Hladen lonček postavimo v 250 ml široko čašo. Pod urnim steklom nalijemo vroče vode v lonček. Morda to večkrat ponovimo. Ko reakcija poneha, izplaknemo lonček z vodo. Morebitnemu ostanku v lončku prilijemo vroče vode, pokrijemo lonček in ga postavimo na kuhalnik, da vsebina zavre in se pomiri. Z gumico zdrgnemo stene in vsebino zlijemo k prejšnji.

Pod urnim steklom nevtraliziramo alkalije s koncentrirano klorovodikovo kislino, da se vsebina zbistri. Pri tem tudi opazimo ali je vzorec popolnoma zreagiral. Če ostanki na dnu čaše škripljejo, je boljše začeti znova, le da talimo dalj časa. Boksit in masa G zahtevata daljši čas, morda tudi šamoti, ki imajo več aluminijevega oksida.

Raztopino previdno izparimo do približno 25 ml na način kot kaže slika 1. Ni nevarno, da bi se nam sušina na stenah čaše pripekla, ker dovajamo toploto na dno, toplo zračna blazina med tulcem in



Slika 1

Zaščita čašnih sten med izparevanjem silicijeve kisline

čašo pa ni tako vroča, da bi se to zgodilo. Zgoščeni raztopini dolijemo 25 ml koncentrirane klorovodikove kisline, nato postavimo pokrito čašo v vodno kopel, ki je termostatirana na 70 — 80° C. Po nekaj minutah se temperatura več ali manj izenači.

Čašo postavimo na ogrevan elektromagnetski mešalnik. Vsebina naj se meša približno 1 minuto, da se izločene soli dobro zmešajo ali celo raztope. Med mešanjem dokapavamo po stenah čaše 18 ml temperirane 2,5 odstotne želatinske raztopine, da pride želatina v dotik z morebitnimi ostanki silicijeve kisline na robu čaše. Po 5 minutah dolijemo po stenah čaše 25 ml temperirane vode, v katero smo dali prej 1 ml želatinske raztopine. Mešamo še kakšno minuto, nakar čašo odstranimo. Ob zunanji rob čaše pristonimo magnet, ki potegne mešalo nase. Z magnetom drsimo proti vrhu čaše, z njim vred se vzdigne tudi mešalo nad tekočino. Tu ga obrizgamo z vodnim curkom, nato ga odstranimo s pinceto, čašo pa postavimo nazaj v vodno kopel še za približno 5 minut.

Vsebino filtriramo skozi srednje gost filter premera 12 cm. Ko pronikne vsa tekočina skozi filter, spravimo še ostanek iz čaše s toplo pralno vodicco. Če ne gre drugače, si pomagamo s koščkom filtra. Filter in oborino še dvakrat speremo s toplo izpiralno vodicco, nato pa še s toplo vodo.

Ko se tekočina dobro odcedi, damo filter z oborino vred v platinski lonček. Lonček smemo postaviti na kuhalnik le tako dolgo, da se posuši groba vlaga, ki se še izceja iz oborine. Oborina pa ostane še vlažna. Previdno sežgemo filter na gorilniku in končno še v peči ob dostopu zraka. Ko ostanek pobeli, zapremo peč in žgemo oborino pri 1100° C do konstantne teže. Ohlajeno oborino stehamo, nato odkadimo še silicijevo kislino, če to zahteva narava dela. Pri nas smo silicijevo kislino odkadili.

Želatinsko 2,5 odstotno raztopino pripravimo vsak dan svežo.

V 500 ml pralne vodice je 2 ml prvotne želatinske raztopine in največ 10 ml koncentrirane klorovodikove kisline.

Analizni rezultati

Vzorci smo analizirali vzporedno po opisani želatinski in modificirani klasični metodi⁹ (razpredelnica 1).

Dopustna vrednost odstopanja je izračunana po formuli:

$$a (0,1 + 0,01 \times \% \text{SiO}_2),$$

katero uporablja Eisenhüttenlaboratorium Band IV¹¹; »a« pomeni faktor za število paralelek.

SKLEP

Preiskali smo uporabnost želatinske metode za določevanje silicijeve kisline v glinah in v proti ognju odporni keramiki. Ugotovili smo, da je želatinska metoda uspešna tudi v analitiki keramičnih surovin in izdelkov.

Razpredelnica 1
Rezultati z želatinsko in klasično metodo

St. S n o v	Želatinska metoda		Dov. odstopanje v %	Mod. klas. metoda	
	SiO ₂ v %	Ostane v %		SiO ₂ v %	Ostane v mg
1. Kvarcit Puconci	96,46	3,2	1,07	97,55	11,5
	97,36	1,8			
2. Opeka Dinas	96,56	3,2	1,06	96,68	4,4
	96,10	5,6			
3. Kvarcit Mirna	96,46	8,1	1,06	97,08	10,9
	96,22	5,4			
4. Žgana glina Zagreb	66,70	1,8	0,87	66,96	13,0
	66,90	1,3			
5. Žgana glina Arandjelovac	56,08	4,5	0,66	56,96	11,7
	56,46	3,3			
6. Žgana glina Vel. Opat	54,88	4,0	0,64	54,82	4,4
	54,62	8,5			
7. Surova glina Rudovci	48,98	0,0	0,58	48,92	
	48,46	6,6			
8. Surov boksit	16,04	17,0	0,27	—	
	17,36	14,4			
9. Surova glina Vrgin most	62,04	1,0	0,72	62,38	13,9
	61,83	2,8			
10. Sestava OC 18	21,94	3,4	0,31	22,05	27,0
	21,50	1,5			
11. Masa 2 NAB	78,80	1,1	0,88	78,95	20,0
	78,88	6,1			
12. Masa G	3,52	3,0	0,13	3,46	6,7
	3,22	5,3			

Metoda se šteje za hitro metodo, ker se izogne dolgotrajnemu izparevanju in sušenju, ki ju zahteva klasičen postopek. Predlagamo, da upoštevamo višji rezultat obeh paralelk, ker moramo računati, da ne izločimo silicijeve kisline kvantitativno. Ugotovljeni rezultati so pretežno v mejah dopustnega odstopanja.

ZAHVALA

Raziskavo je naročila in denarno podprla Železarna Jesenice, za kar se ji na tem mestu zahvaljujemo.

Literatura

- DRP 636945 von 5. April 1930
- N. A. BUICKOV, M. K. TANANAEV: Z anal. Chem. (1935), 103, 349
- L. K. WEISS: Arch. Eisenhüttenw. (1945), 15, 131
- E. HAMMARBERG: Jernkontorets Annaler (1947), 131, 199
- Analyse der Metalle I, Schiedsverfahren, str. 305, Springer-Verlag 1949
- L. C. PASZTOR: Gravimetric Determination of Silicon in the Presence of Boron, Anal. Chem. (1961), 33, 1270
- R. WEIRICH — A. WINKEL: Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, Enke Verlag (1954), 29
- C. LITHEANU, G. H. RUSU, C. STRUSIEVICI: Acad. rep. populare Române Studii cercetări chim. (1955), 3, 55
- J. HODNIK: Določevanje silicijeve kisline po modificirani klasični metodi, s posebnim ozirom na obratne analize v metalurških laboratorijih, Vest. Slov. Kem. društva (1957), 4, 1
- Eisenhüttenlaboratorium Bd IV.: Verlag Stahleisen (1955), 7.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Zuverlässigkeit der Methode mit Gelatine für die Kieselsäurebestimmung in der feuerfesten Keramik und im Ton überprüft und als erfolgreich gefunden.

Im Vergleich mit der klassischen gilt diese Methode als Schnellmethode. Die einzelnen Ergebnisse sind im Vergleich mit denen der klassischen Analyse mehr als 80 % in den Grenzen der zulässigen Abweichungen.

SUMMARY

Reliability of gelatine method for silica determination in refractory ceramics and in clay was tested and confirmed as successful.

The method holds good for quick-method in comparison with the classical one. The respective results are more than 80 per cent in limits of allowed deviations, in comparison with those of the classical analysis.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Испытана пригодность определения кремнёвой кислоты в глазах и жаростойкой керамики при помощи желатини и установлено что метод успешный.

В сравнении с классическими этот метод весьма скорый; свыше 80 % полученные результаты в сравнении с классическими методами находиться в допускаемых пределах.