

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 839

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.III.1966 (P 113 774)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1968

Kl. 42 I, 3/53

MKP G 01 n 33/20

CZYTELNICIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Zygmunt Bielawski, Franciszek Franik, Franciszek Ficek, Ludwik Nowak, Kornelia Zawitniewicz

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Szopienice”, Katowice (Polska)

Potencjometryczny sposób oznaczania cynku w materiałach cynkonośnych zawierających miedź

1

Przedmiotem wynalazku jest szybka metoda oznaczania cynku w materiałach cynkonośnych zawierających miedź.

Podstawowym oznaczeniem analitycznym w przemyśle cynkowym jest oznaczanie zawartości cynku w rudach, koncentratkach, półproduktach i odpadach powstałych przy produkcji cynku.

Oznaczenia te obecnie wykonuje się głównie metodami objętościowymi a przeważnie metodą Galetti'ego przez miareczkowanie roztworu cynku żelazocyjankiem potasowym lub Schaffera przez miareczkowanie amoniakalnego roztworu cynku siarczkiem sodu, rzadziej metodą Urbascha, która różni się od metody Galetti'ego innym wskaźnikiem przy analogicznym przygotowaniu roztworu do miareczkowania.

Ostatnio w coraz szerszym zakresie stosuje się metodę kompleksometryczną, w której odczynnikiem miareczkującym jest sól dwusodowa kwasu wersenowego.

Poza tymi najczęściej stosowanymi znane są jeszcze inne metody jak: elektrolityczna, bardzo pracochłonna ale bardzo dokładna, jodkowa, rtęciowo-rodankowa, przy czym ta ostatnia nadaje się raczej do oznaczeń małych zawartości cynku.

Od stosunkowo dawna znane są również potencjometryczne metody oznaczania cynku. Już w 1909 roku Knaus opracował potencjometryczne metody oznaczania cynku za pomocą żelazocyjanku potasowego stosując cynkową elektrodę wskaźnikową.

2

Dalsze badania wykazały jednak nieprzydatność do tego celu tej elektrody z uwagi na silną jej polaryzację. Dopiero wykorzystanie układu „redox” $\text{Fe/CN/6}^{-3}/\text{Fe/CN/6}^{-4}$ pozwoliło zastosować do oznaczania cynku, jako elektrodę wskaźnikową, elektrodę platynową.

Znane są trzy warianty oznaczania cynku w postaci $\text{K}_2\text{Zn}_4/\text{Fe/CN/6/2}$:

- metoda bezpośrednia, polegająca na miareczkowaniu soli cynkowych mianowanym roztworem żelazocyjanku potasowego
- metoda askorbinowa, polegająca na miareczkowaniu soli cynkowych z nadmiarem żelazocyjanku potasowego mianowanym roztworem kwasu askorbinowego oraz
- metoda pośrednia, gdzie nadmiar żelazocyjanku odmianowuje się roztworem nadmanganianu potasowego lub siarczanu cerowego.

Metoda bezpośrednia jest najszerszej stosowana i istnieje dużo publikacji na ten temat. Kamieński i Myronowicz opracowali metodę oznaczania cynku w blendach drogą miareczkowania roztworu żelazocyjanku potasowego w środowisku kwaśnych octanów. Według ich badań przy utrzymaniu kwasowości roztworu od pH 4,1—5 nie przeszkadza żelazo nawet w ilościach do zawartości 60% zawartości cynku.

Mayer, Bredskow i Deutschman opracowali metodę oznaczania cynku w stopach magnezowych. Stwierdzili oni, że bezpośrednie miareczkowanie

cynku jest możliwe w przypadku nieobecności w roztworze Cd, Cu, Ni i Co, natomiast Al, Fe i Sn do 25 mg maskowane fluorkiem nie przeszkadzają w oznaczeniu.

Poljak i Szemjakin pracując nad tym samym zagadnieniem stwierdzili, że możliwe jest oznaczenie cynku w obecności Fe, Al, Mn i Mg z dostateczną dokładnością.

Według Drwięgi i Koźlickiej miareczkowanie cynku należy prowadzić w temperaturze powyżej 50°C przy pH 3–5. Nie przeszkadza Pb, Cr^{+3} , Al, Ca, Mg, dziesiąte % Ni, Co, Fe, Mn oraz Cu poniżej 0,1%. Wpływ większych ilości żelaza usunąć można dodatkiem fluorku sodowego.

Koncentraty cynkowe przerabiane w przemysłowym odpowiadają pod względem składu chemicznego warunkom umożliwiającym zastosowanie bezpośrednio metody potencjometrycznej z wyjątkiem materiałów zawierających większe ilości miedzi.

Chcąc zatem przejść na szybkościowe oznaczanie cynku metodą potencjometryczną należało opracować sposób umożliwiający stosowanie tej metody również do koncentratów zawierających miedź.

Sposób według wynalazku rozwiązuje to zagadnienie, ponieważ zastosowano wytrącenie miedzi na ołowiu ze środowiska octanów w obecności fluorku sodowego, dzięki czemu uzyskano możliwości dokładnego oznaczania zawartości cynku. Jak stwierdzono w czasie przeprowadzonych prób, utrzymanie stałego pH $\approx$ 4 roztworu podczas miareczkowania zapewnia otrzymywanie osadu żelazocjanku cynkowego o stałym składzie stechiometrycznym czego nie osiągnąć przy stosowaniu innych warunków kwasowości. Dodatek fluorku sodowego natomiast, wiążąc w trwałe w tych warunkach kompleks fluorkowy żelazo (Fe^{3+}) zapobiega redukcji żelaza ołowiem ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), która uniemożliwiałaby miareczkowanie potencjometryczne.

Dlatego też podane w sposobie według wynalazku środowisko pozwala na uzyskanie dostatecznie dokładnych i powtarzalnych wyników.

Przytoczony sposób wytrącania miedzi pozwala na wyeliminowanie konieczności wytrącenia wodorotlenku żelaza przy analizowaniu materiałów cynkonośnych z wyższą zawartością miedzi, co czyni metodę według wynalazku, metodą uniwersalną w zakresie oznaczania cynku w koncentraty cynkowych.

Wprowadzenie sposobu według wynalazku pozwoliło na skrócenie czasu oznaczania cynku przy jednym oznaczeniu z 5 godzin do 2 godzin, a przy serii 10 oznaczeń z 8 godzin do 3 godzin.

Sposób według wynalazku omówiono bliżej w przykładzie.

Przykład: 0,5 próbki umieszcza się w zlewce o pojemności 400–600 ml, dodaje około 30 ml kwasu solnego (1,19), około 10 ml kwasu azotowego (1,52) i odparowuje do sucha. (Blendę surową należy początkowo ogrzać z samym kwasem solnym celem odpędzenia siarkowodoru). Do suchej pozostałości dodaje się około 5 ml kwasu siarkowego (1,84) i zagotowuje w celu całkowitego rozpuszczenia soli. O ile na dnie zlewki pozostanie przyprażony osad, należy dno oczyścić bagietką szklaną z nałożoną na jej końcu rurką gumową.

Po zubożeniu roztworu roztworem węglanu sodowego lub amonowego dodaje się 25 ml buforu octanowego sporządzonego przez rozpuszczenie 200 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i 100 g CH_3COOH w 1000 ml wody, 15 ml 10%-owego roztworu wodnego fluorku sodowego doprowadzając w ten sposób pH roztworu do 5 oraz 10 g ołowiu w postaci opiłków i gotuje się przez 10 minut. Następnie roztwór z nad ołowiu dekantuje się do innej zlewki, przemywa ołów 10 ml 10%-owego roztworu fluorku sodowego, a następnie wodą i jeszcze raz dekantuje.

Następnie do otrzymanego roztworu dodaje się 25 ml 10%-owego roztworu fluorku sodowego, 25 ml 20%-owego roztworu siarczanu amonowego, 2–3 krople i 1%-owego roztworu żelazocjanku potasowego, dopełnia gorącą wodą do około 300 ml i miareczkuje mianowanym roztworem żelazocjanku potasowego wobec elektrody Pt-W do ustalonego potencjału wyznaczonego za pomocą pehametru lampowego wychyleniowego.

Temperatura przy miareczkowaniu winna wynosić 60–70°C. Wyniki oznaczenia oblicza się według wzoru:

$$X \text{ Zn } \% = 2a \cdot M \cdot 100$$

gdzie a — ilość zużytego roztworu żelazocjanku potasowego w ml

M — miano roztworu żelazocjanku potasowego w g/l

X — zawartość cynku w próbce.

Sposób oznaczania cynku według wynalazku pozwala na wielokrotne skrócenie czasu wykonania oznaczenia, co z kolei umożliwia szybką kontrolę procesów produkcyjnych przy mniejszych nakładach.

Zastrzeżenie patentowe

Potencjometryczny sposób oznaczania cynku w materiałach cynkonośnych zawierających miedź, **znamienny tym**, że miedź wydziela się w obecności żelaza z roztworu octanowego z dodatkiem fluorku sodowego przez cementację na opiłkach ołowionych przy pH=5 i bezpośrednio oznacza cynk mianowanym roztworem żelazocjanku potasowego.