

29. Oznaczanie węglanów w minerałach metodą wagową

Węglany są ważnymi składnikami wielu minerałów; najbardziej rozpowszechnione to kalcyt CaCO_3 , dolomit (mieszany węglan wapnia i magnezu, CaCO_3 i MgCO_3) i inne. Te minerały są surowcem dla produkcji wapna i cementu. Z tego powodu analiza ich zawartości w skale jest istotna dla wielu gałęzi wielkotonażowej technologii chemicznej.

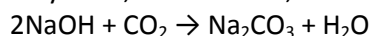
Węglany rozkładają się pod wpływem rozcieńczonych kwasów, powstaje gazowy CO_2 . Ta reakcja jest wykorzystywana w dwóch typach oznaczeń grawimetrycznych (wagowych): oznaczanie ubytku masy węglanu wskutek utraty dwutlenku węgla, lub pochłanianie wydzielonego CO_2 przez odpowiednią substancję i pomiar wzrostu masy absorbentu (metoda bezpośrednia). Ta ostatnia jest dokładniejsza i ją wykorzystamy w naszym ćwiczeniu.

Do rozkładu węglanów można stosować rozcieńczone kwasy, takie jak HCl , HClO_4 , lub H_3PO_4 . Najodpowiedniejszy wydaje się być ten ostatni, ponieważ nie jest lotny (dlaczego to jest ważne?), zaś jego reakcja z węglanem daje się łatwo kontrolować. Stosując rozcieńczony HCl trzeba do zestawu dołączyć krótką chłodnicę pomiędzy naczyniem reakcyjnym a linią absorpcyjną.

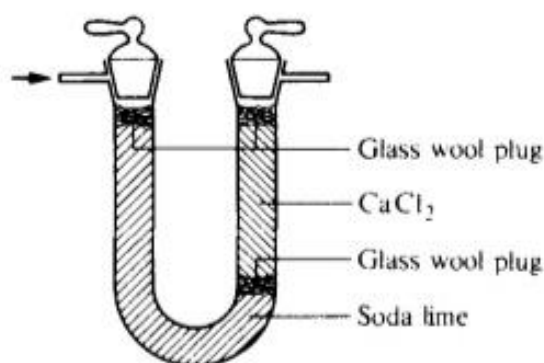
Potrzebne będą dwa absorbenty.

Jednym z nich jest substancja pochłaniająca parę wodną: bezwodny CaCl_2 o granulacji 14-20, bezwodny CaSO_4 , lub bezwodny $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. CaCl_2 jest mniej wygodny, bo może zawierać nieco wodorotlenku wapniowego, który także absorbuje dwutlenek węgla. Można temu zapobiec nasycając U-rurkę zawierającą chlorek wapniowy dwutlenkiem węgla przez kilka godzin i następnie przepłukując U-rurkę czystym suchym powietrzem lub azotem przed użyciem. Natomiast $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ stosuje się rzadziej z powodu jego ceny.

Drugi absorbent ma za zadanie pochłaniać dwutlenek węgla. Najczęściej stosuje się wodorotlenek sodowy w formie granulek. Istnieją też granulki będące mieszaniną NaOH i $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{aq}}$ (tzw. soda-lime) zawierające indykator, "Carbosorb", które zmieniają kolor gdy absorber się zużyje. Reakcja ma postać:



Produktem jest także woda, dlatego zaleca się wypełnienie U-rurki w 1/4 - 1/3 środkiem suszącym w sposób zilustrowany na rysunku.



Rys.1. U-rurka absorpcyjna stosowana w tym ćwiczeniu.

Celem tego ćwiczenia jest wyznaczenie zawartości węglanów (w przeliczeniu na węglan wapniowy) w próbce minerału. Próbkę rozkładamy kwasem z wydzielaniem stechiometrycznej ilości CO_2 , który następnie jest absorbowany w U-rurce jak na rysunku 1. Wzrost masy U-rurki po absorpcji oznacza masę pochłoniętego CO_2 .

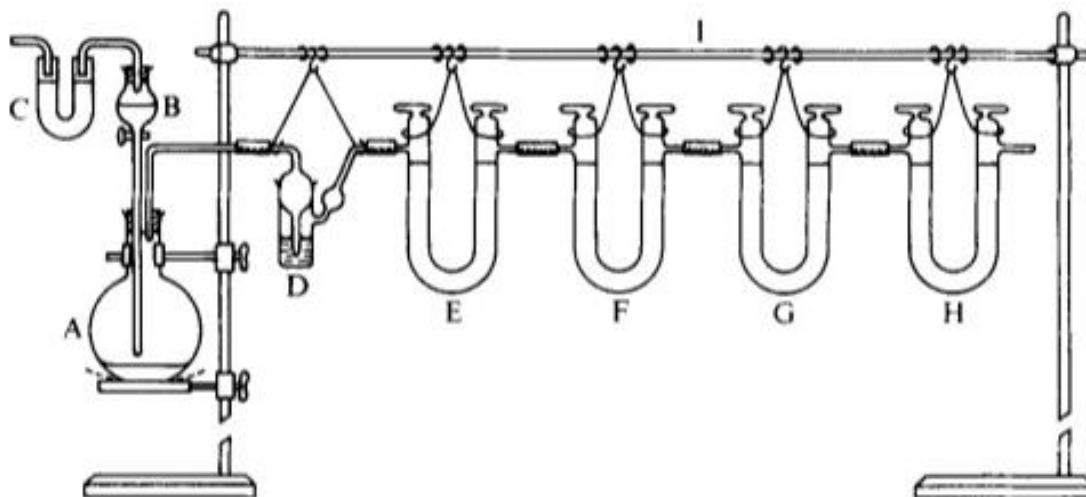
Odczynniki i sprzęt:

- 3-5% H_3PO_4 , NaOH w granulkach, bezwodny CaCl_2 przygotowany wcześniej w sposób opisany wyżej;
- cztery U-rurki, kolba reakcyjna na 100 mL, wkrapłacz, mała U-rurka zabezpieczająca (może to być inne rozwiązanie), płuczka, statyw (patrz rysunek niżej);
- płaszcz grzejny lub palnik z siatką azbestową;
- moździerz

Uwaga! Wszelkie prace z NaOH prowadzić w rękawiczkach laboratoryjnych i okularach ochronnych – silne zasady są żrące!!

Procedura:

1. Napełnij wkrapłacz (B) i płuczkę (D) rozcieńczonym kwasem fosforowym(V), zaś U-rurkę zabezpieczającą (C) granulakami NaOH. Dwie U-rurki (E i H) napełnij CaCl_2 (przygotowanym przez laborantów przed ćwiczeniami), a dwie pozostałe (F i G) w sposób pokazany na Rys. 1. Zmontuj aparaturę jak pokazano na Rys. 2, na razie bez U-rurek F i G. Poproś prowadzącego ćwiczenia o pokazanie, w jaki sposób połączyć elementy zestawu.



Rys.2. Zestaw doświadczalny.

2. Upewnij się, że zestaw jest szczelny.
3. Rozkrusz i zmiel kawałek minerału na drobny proszek. Odważ dokładnie 0.4-0.7 g do kolby A (czystej i suchej). Wytrzyj U-rurki z wodorotlenkiem sodowym, F i G, za pomocą czystej lniałej szmatki i pozostaw w szafce wagi na około 30 min. Otwórz na chwilę kraniki tych U-rurek i zważ je, każdą z osobna, zamknąwszy kraniki (masy m_{F1} i m_{G1}). Teraz zamontuj je w zestawie.
4. Otwórz kraniki wszystkich U-rurek.
5. Wlej kwas z wkraplacza do kolby. Kwas powinien przykryć próbkę, ok. 25 mL jest z pewnością wystarczające. Ostrożnie podgrzewaj. Przez płuczkę D powinno przepływać nie więcej niż 2 pęcherzyki gazu na sekundę.
6. Po 25-35 min podgrzej zawartość kolby do wrzenia na 2-3 min. Odłącz grzanie, rozłącz kolbę reakcyjną A od płuczki D, podłącz suchy azot do płuczki D – do jej wlotu – i przepuszczaj gaz przez 15-20 min, z prędkością 2-3 pęcherzyków na sekundę.
7. Odłącz U-rurki F and G, zamknij ich kraniki i zważ w sposób opisany w punkcie 3 (masy m_{F2} i m_{G2}).
8. Wylicz zawartość procentową CO_2 i odpowiadającą jej zawartość CaCO_3 w próbce.
 $M_{\text{CO}_2}=44.01 \text{ g/mol}$; $M_{\text{CaCO}_3}=100.09 \text{ g/mol}$
9. Jeśli starczy czasu lub są wątpliwości co do analizy, należy ją powtórzyć (tabela „Drugi pomiar” w formularzu sprawozdania).

Sprawozdanie:

Sprawozdanie powinno zawierać masy U-rurek przed i po absorpcji oraz procentowe zawartości CO_2 i CaCO_3 wyliczone w p. 7.

Źródła:

Podręczniki, w szczególności „Vogel's textbook of quantitative chemical analysis”, G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, Longman, Great Britain, 5th edition, 1989 (z którego wzięto też rysunki).

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat: Oznaczanie węglanów w minerałach metodą wagową			
Oznaczam (wpisz oznaczenie próbki)			

Pierwszy pomiar	
Naważka m [g]	
Masa U-rurki F (przed reakcją) M_{F1} [g]	
Masa U-rurki G (przed reakcją) M_{G1} [g]	
Masa U-rurki F (po reakcji) M_{F2} [g]	
Masa U-rurki G (po reakcji) M_{G2} [g]	
Procentowa zawartość CO_2 w próbce	
Procentowa zawartość $CaCO_3$ w próbce	

Drugi pomiar (alternatywnie, w razie potrzeby)	
Naważka m [g]	
Masa U-rurki F (przed reakcją) M_{F1} [g]	
Masa U-rurki G (przed reakcją) M_{G1} [g]	
Masa U-rurki F (po reakcji) M_{F2} [g]	
Masa U-rurki G (po reakcji) M_{G2} [g]	
Procentowa zawartość CO_2 w próbce	
Procentowa zawartość $CaCO_3$ w próbce	

Uwagi: