

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA

**Przyczynek do ilościowego oznaczania magnezu w postaci pirofosforanu
magnezowego**

**Дополнения к условиям количественного определения магния
в виде пиррофосфорнокислого магния**

**Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Magnesium
als Magnesiumpyrophosphat**

Najczęściej stosowane ilościowe oznaczenie wagowe magnezu oparte jest na klasycznych metodach wytrącania magnezu w postaci $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ i przeprowadzania go poprzez prażenie osadu do stałej masy $Mg_2P_2O_7$ w temp. około $1100^\circ C$ (Fresenius [4], Gibbs [6]). Z biegiem lat w miarę postępu licznych badań w tej dziedzinie, do dawnych metod wprowadzano stopniowo dalsze modyfikacje w celu uzyskania dokładniejszych wyników analizy [7, 5]. Nie wszystkie osiągnięcia eksperymentalne znalazły oddźwięk w podręcznikach analitycznych. W ostatnich latach zaleca się najczęściej prażenie osadu fosforanu amonowo-magnezowego w piecu elektrycznym w temp. $1000-1100^\circ C$ [11, 15, 13, 8].

Osad $Mg_2P_2O_7$ często uzyskuje się z szarym odcieniem. Przyczyny zabarwienia osadu były badane między innymi przez Balarewa [1], który stwierdził też, że masy bezbarwnego i barwnego osadu praktycznie nie różnią się, a biały osad można otrzymać przez powolne ogrzewanie $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ z dodatkiem NH_4NO_3 aq. (lub nawet samej wody), co nie wpływa na zmianę masy $Mg_2P_2O_7$.

Podczas gdy ogrzewany $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ traci wodę hydratacyjną lub NH_3 , wykazuje szczególną własność silnego wiązania niektórych związków organicznych, które nawet po ogrzaniu do wyższych temperatur

ulegają rozkładowi, ale pozostawiają węgiel grafitowy, często trudny do utlenienia. Natomiast, gdy $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jest ogrzewany w otwartym tyglu bez kontaktu z organicznymi substancjami, daje niezmiennie biały osad [10].

Kiehl i Hardt w oparciu o swoje badania nad prężnościami rozkładu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w zależności od temperatury stwierdzili, że przemiana ortofosforanu w pirofosforan rozpoczyna się w temperaturze ok. 250° [9]. Natomiast badania luminescencyjne tychże samych autorów wskazują, że przemiana ta zachodzi przed efektem luminescencji (ok. 480°), szybkość jej osiąga maksimum w zakresie temp. $500\text{--}600^\circ\text{C}$, przy tym strata masy ogrzewanego osadu od temp. 480° do 925°C jest nieznaczna — ok. 2‰ [10].

Badania termoponderometryczne z lat 1949—1950 D u v a l a [2] wykazały, że krystaliczny uwodniony ortofosforan magnezowo-amonowy (wytrącony według dyrektyw podręcznika Treadwella) podczas prażenia przechodzi w pirofosforan $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ osiągając teoretyczną wartość masy już w temp. 477°C . D u v a l zwrócił uwagę, że zbyt duże jest (dotychczas zalecane) prażenie osadu aż do 900°C [3].

Niniejsza notatka ma na celu przedstawienie badań i osiągniętych wyników z wagowego oznaczania magnezu ze szczególnym zwróceniem uwagi na wartość temperatury, w której wystarczy prażyć osad ortofosforanu do osiągnięcia stałej masy pirofosforanu magnezowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tok postępowania

Przygotowano ok. 0,16 n roztwór chlorku magnezu z $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ firmy POCh Gliwice, pobierano zeń po 20 ml roztworu do każdej próby. Temperatura otoczenia wynosiła 14°C .

Każdą analizę zakwaszono 5 ml stęż. HCl, rozcieńczano wodą destylowaną do 150 ml, dodawano doń 10 ml 20% roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i kilka kropeł czerwieni metylowej. Następnie bardzo wolno wkraplano stęż. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (stałe roztwór mieszając) do zmiany zabarwienia wskaźnika na żółte, po czym dodawano jeszcze 10 ml nadmiaru amoniaku.

Odstawioną ciecz z osadem po 12 godz. dekantowano przez twardy sączek. Osad przemywano roztworem 2,5% NH_3 i 2% NH_4NO_3 trójrotnie używając po ok. 8 ml roztworu za każdym razem. Następnie przez sączek przelano gorący HCl (rozcieńczony 1 : 10) — dwukrotnie po 25 ml kwasu, chwytając przesącz do zlewki z osadem. Sączek przemywano dodatkowo jeszcze gorącym bardziej rozcieńczonym (1 : 100) kwasem solnym. Do rozpuszczonego tym sposobem osadu w zlewce dodawano 0,5 ml 20%

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i ponownie na zimno wkraplano wobec czerwieni metylowej stęż. amoniak do zmiany zabarwienia wskaźnika, po czym dodawano jeszcze 5 ml nadmiaru $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Po 7 godz. otrzymany osad $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przemywano jak poprzednio małymi porcjami roztworu 2,5% NH_3 i 2% NH_4NO_3 , aż do odmycia chlorków. Lekko wilgotny osad wraz z sączkiem, włożony do porcelanowego tygla, po wysuszeniu w 110°C ostrożnie ogrzewano w małym płomieniu palnika bunsenowskiego. Spalanie sączka trwało 6—7 godz.

Wreszcie tygłe z osadem poddawano prażeniu w piecu elektrycznym kolejno w temp.: 600° , 900° i 1100°C aż do osiągnięcia stałej masy osadu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Wyniki

Kilka uzyskanych osadów w temp. 600° i 900° miało barwę lekko szarą; w temp. 1100°C całkowicie wybielały. Wyniki 8 równoległe przeprowadzonych analiz zebrano w tab. 1, w której y_I , y_{II} i y_{III} stanowią masy uzyskanych osadów w temp. 600° (I), 900° (II) i 1100° (III). W tab. 1 równocześnie podane są do oceny statystycznej kwadraty tych mas (y^2), sumy mas osadów i kwadratów tych mas, średnie arytmetyczne \bar{y} oraz półprzedziały ufności $t_{0,05} \cdot \sqrt{\frac{ns^2}{n(n-1)}}$ dla poszczególnych temperatur.

$t_{0,05}$ symbolizuje 5-procentową wartość graniczną odczytaną z tablicy t „Studenta” przy $n-1$ stopniach swobody; ns^2 symbolizuje sumę kwadratów odchyień pojedynczych wyników od średniej arytmetycznej, wyliczoną według wzoru:

$$ns^2 = \sum(y - \bar{y})^2 = \sum y^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$$

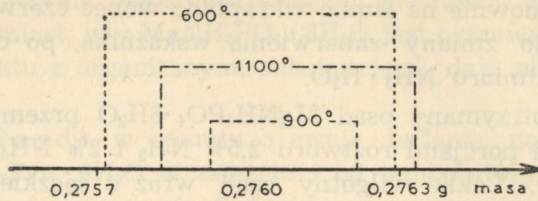
Wyniki statystyczne przedziałów ufności w oparciu o wzór [14]:

$$\bar{y} - t_{0,05} \sqrt{\frac{ns^2}{n(n-1)}} < \mu < \bar{y} + t_{0,05} \sqrt{\frac{ns^2}{n(n-1)}}$$

są następujące:

I — temp. 600°C	$275,71 < \mu_I < 276,28$
II — temp. 900°C	$275,92 < \mu_{II} < 276,21$
III — temp. 1100°C	$275,82 < \mu_{III} < 276,32$

Uzyskane trzy przedziały ufności można zaznaczyć na osi liczbowej, tak jak to wskazuje ryc. 1 (masy wykazane w skali gramowej):



Ryc. 1. Przedziały ufności

Tab. 1. Wyniki przeprowadzonych pomiarów w temp. 600°, 900° i 1100°

Nr próbki	600°C		900°C		1100°C	
	y_I w mg	y_I^2	y_{II} w mg	y_{II}^2	y_{III} w mg	y_{III}^2
1	276,4	76396,96	275,8	76065,64	276,6	76507,56
2	276,0	76176,00	276,0	76176,00	276,1	76231,21
3	275,8	76065,64	275,9	76120,81	276,0	76176,00
4	276,1	76231,21	276,4	76396,96	275,7	76010,49
5	276,4	76396,96	276,0	76176,00	—	—
6	275,7	76010,49	276,1	76231,21	276,0	76176,00
7	275,9	76120,81	276,1	76231,21	276,0	76176,00
8	275,9	76120,81	276,2	76286,44	276,1	76231,21
Σ	2208,2	609518,88	2208,5	609684,27	1932,5	533508,47
\bar{y}	276,025		276,063		276,071	
$t_{0,05} \sqrt{\frac{ns^2}{n(n-1)}}$	0,219		0,144		0,251	

Ponieważ trzy przedziały ufności pokrywają się częściowo, nie stwierdza się istotnych różnic między średnimi mas w temp. 600°, 900° i 1100°C.

WNIOSKI

Przy ilościowym oznaczaniu magnezu w postaci pirofosforanu magnezowego, poza zalecanymi dotychczas w podręcznikach analitycznych warunkami dwukrotnego wytrącania $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ w niskiej temperaturze oraz ostrożnego i powolnego spalania sączka i prażenia osadu, należy przemywać osad $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ roztworem $NH_3 \cdot H_2O$ z dodatkiem NH_4NO_3 (nie we wszystkich podręcznikach akcentowane).

Podczas ogrzewania $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ w otwartym tyglu trzeba unikać atmosfery z gazowymi substancjami organicznymi.

Gdy osad $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ zostanie wytrącony i przemyty w określonych warunkach i po ostrożnym spalaniu sączka w otwartym tyglu

nie zawiera węgla grafitowego wystarczy go prażyć w temp. 600°C do osiągnięcia stałej masy $Mg_2P_2O_7$.

Temperatura 800—900° prażenia osadu wydaje się optymalna ze względu na zaobserwowaną szybkość osiągnięcia stałej masy, a także według danych statystycznych (najmniejszy przedział ufnosci). Marginesowo należy dodać, że nowsze wydanie Kolthoffa [12] wymienia 950°C, jako temperaturę prażenia osadu fosforanu magnezowo-amonowego.

W pracowniach uniwersyteckich przy oznaczaniu magnezu przez liczną grupę studentów możliwość obniżenia temperatury prażenia osadu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ w $Mg_2P_2O_7$ nabiera szczególnie doniosłego znaczenia, nie tylko ze względu na oszczędność energii elektrycznej, ale także i ze względu na długotrwałe, jak wiadomo, nagrzewanie się dużych pieców elektrycznych do temp. 1100°C.

PIŚMIENICTWO

1. Balarew D.: Z. anorg. Ch., **97**, 152 (1916).
2. Duval C., Dupois T.: Anal. Chim. Acta, **4**, 256—61 (1950).
3. Duval C.: Inorganic Thermogravimetric Analysis, Amsterdam, New York—London 1953, s. 99.
4. Fresenius R.: Lieb. Ann., **55**, 110 (1845).
5. Fresenius R., Jander G.: Handbuch der analytischen Chemie, cz. III, t. IIa, Berlin 1940, ss. 141—161 (Oprac.: Busch F., Siebel G. i in. — Magnesium).
6. Gibbs W.: Am. J. Sci [3] **5**, 115 (1872).
7. Gmelins Handbuch d. Anorg Chemie, Syst., Nr 27, Teil A, Lief 2, s. 352.
8. Hoffman J. I., Lundell G. E. F.: Bur. Stand. J. Res. **5**, 288 (1930).
9. Kiehl J. S., Hardt H. B.: J. Am. Chem. Soc., **55**, 616 (1933).
10. Kiehl J. S., Hardt H. B.: J. Am. Chem. Soc. **55**, 3558, 3560 (1933).
11. Kolthoff I. M., Sandell E. B.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, New York 1936.
12. Kolthoff I. M., Elving Ph. I., Sandell E. B.: Treatise on Analytical Chemistry, Cz. II, vol. 3, New York 1961, ss. 86—87.
13. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, PWN, Warszawa 1965, s. 419.
14. Oktaba W.: Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnicztwa, PWN, Warszawa 1966, s. 139.
15. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, tom II, wyd. 3, PWT, Warszawa 1954, s. 227.

РЕЗЮМЕ

На основании работ Балярева [1], Киля и Гардта [9, 10], Дюваля [2, 3], а также собственных экспериментальных и статистических данных, автор дополнил приведенные в учебниках анали-

тической химии условия количественного определения магния в виде $Mg_2P_2O_7$, особенно подчеркивая возможность прокаливания осадка при температуре $600^\circ C$. (Оптимальная температура прокаливания осадка $800-900^\circ C$).

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Veröffentlichung von Balarew [1], Kiehl und Hardt [9, 10], Duval [2, 3] sowie eigener Untersuchungen und statistischer Analysen hat die Verfasserin die in den Lehrbüchern der analytischen Chemie angegeben Bedingungen für eine quantitative Bestimmung von Magnesium als Magnesiumpyrophosphat ergänzt, wobei besonderer Nachdruck auf die Möglichkeit gelegt wurde, den Niederschlag schon bei einer Temperatur von $600^\circ C$ rösten (die Optimaltemperatur für das Rösten des Niederschlages liegt zwischen 800° und $900^\circ C$).