

- 44a) J. G. Reynolds, *Metallurgia* **37**, 160 (1948) cit. po Chem. Abs. **42**, 2470 (1948).  
 44b) C. L. Rulfs, *Anal. Chem.*, **19**, 1046 (1947).  
 45) W. J. Schiller, S. M. Laurence, *J. Chem. Educ.*, **18**, 543 (1941).  
 46) G. Schwarz, *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 369 (1940).  
 47) G. Skalos, *Mikrochemie*, **32**, 233 (1944); cit. po Chem. Abs., **41**, 4399 (1947).  
 48) G. W. Smith, *J. Chem. Educ.*, **15**, 324 (1938).  
 49) J. T. Stock, M. A. Fill, *Chem. Abs.* **40**, 3025, 4261, 4917, 5961 (1946); **41**, 889, 1893, 2281, 6441 (1947); **42**, 8110 (1948); **43**, 445, 1613, 4053 (1949)).  
 50) W. L. Wasley, *J. Chem. Educ.*, **23**, 357 (1946).  
 51) K. L. Waters, *J. Chem. Educ.*, **21**, 493 (1944).  
 52) P. W. West, L. Smith, *J. Chem. Educ.*, **17**, 139 (1940).  
 53) V. E. Wood, H. R. Walker, *J. Chem. Educ.*, **18**, 427 (1941).

## KOLORIMETRIJSKA ANALIZA SILIKATA

Stanko Miholić

U pogonskim laboratorijima tvornica, te kod istražnih radova, često se postavlja zadatak, da se izvrši kompletna analiza silikata u što kraćem vremenu, ali ipak sa dovoljnom točnošću. Dok klasične metode kvantitativne analize silikata potpuno odgovaraju drugome zahtjevu, zahtjevu točnosti, one su dugotrajne i iziskuju relativno veliku zalihu platinskog suđa. U pogledu točnosti analiza i vremena potrebnog za njihovo izvršenje postavljene su na osnovu praktičnog iskustva izvjesne norme. W. F. Hillebrand<sup>1)</sup> u pogledu vremena potrebnog za izvršenje jedne analize silikata veli: »Moguće je, da brz radnik sa dugim iskustvom tako rasporedi posao u radnom danu od sedam sati, da uz obilje platinskog suđa i upotrebu vodenih i zračnih kupelji i preko noći svrši svakog trećeg dana po jednu analizu silikata, kod koje je određeno osamnaest do dvadeset sastojaka« (H. S. Washington<sup>2)</sup>) u pogledu granica pogreške daje slijedeće podatke:  $\text{SiO}_2 \pm 0,35$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 0,10$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 0,03$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Na}_2\text{O} \pm 0,3$ ,  $\text{K}_2\text{O} \pm 0,02$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{MnO} \pm 0,01\%$ , računajući na količinu određene tvari, što znači da apsolutna vrijednost dozvoljene pogreške kod  $\text{SiO}_2$  i drugih sastojina, čija količina premašuje 30%, ne smije da prelazi  $\pm 0,10 - 0,15\%$ , kod  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i drugih, čija se količina kreće između 10—30%  $\pm 0,05 - 0,10\%$ , a kod sastojaka u količini od 1—10% 0,03—0,05%. U pogledu pak vremena potrebnog za analizu kaže: »Analiza, koja obuhvaća određivanje od osamnaest ili dvadeset sastojaka može se dovršiti u pet dana, radeći svaki dan po sedam ili osam sati bez prestanka. Jednostavna analiza, u kojoj valja odrediti samo dvanaest sastojaka, može se svršiti za četiri dana« (A. W. Groves<sup>3)</sup>) postavlja slijedeće granice pogreške u postotcima samoga uzorka:  $\text{SiO}_2 \pm 0,20$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 0,10$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \pm 0,03$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \pm 0,02$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO} \pm 0,01$ . U Engleskoj kraj kraćeg radnog vremena (6—6½ sati) traje jedna analiza silikata osam dana. E. Dittler<sup>4)</sup> za granicu pogreške veli, da se ona kreće od  $\pm 0,1\%$  (za  $\text{SiO}_2$ ) i  $\pm 0,05\%$  (za alkalija). U pogledu pak trajanja kompletne analize silikata kaže: »Pomnivo izvedena analiza kamenja ne može da se svrši prije četrnaest dana. Ona može da se svrši prije tog roka samo tako, ako dvojica iskusnih i vještih analitičara rade zajedno, a rad im je usklađen i međusobno se popunjuje. Pod tim je prilikama moguće svršiti potpunu analizu za osam dana,

1) W. F. Hillebrand, *The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks*. (Bull. U. S. Geol. Survey 700). Washington 1919., str. 32.

2) H. S. Washington, *The Chemical Analysis of Rocks*. 4th ed. New York 1930., str. 130 i 141.

3) A. W. Groves, *Silicate Analysis*. London 1937., str. 163..

4) Prof. Dr. E. Dittler, *Gesteinsanalytisches Praktikum*. Berlin und Leipzig 1933., str. 2 i 89.

pretpostavivši, da je laboratorij dobro opremljen i da su potrebite otopine gotove.

Za mnoge međutim praktične svrhe te su norme u pogledu točnosti analize i suviše stroge, dok je s druge strane vrijeme, za koje analiza može da se dovrši daleko predugo. To naročito vrijedi za pogonske analize. Zbog toga je Rune Hedín<sup>5)</sup> od Švedskog instituta za istraživanje cementa u Stockholmu revidirao norme u toliko, što dopušta pogrešku od  $\pm 0,5 - 1\%$  kod određivanja glavnih sastojaka, od  $\pm 0,1\%$  kod tvari, koje dolaze u silikatima u količini od  $1 - 10\%$ , te od  $0,05\%$  za one, koje dolaze u količinama od  $0,1 - 1\%$ . S druge strane međutim on postavlja zahtjev, da potpuna analiza mora da bude gotova za osam sati t. j. u jednom radnom danu.

Da bi se to postiglo proučene su hromatografske, polarografske i spektrografske metode, ali ni jedna od njih nije odgovarala, bilo stoga, što je još nerazvijena, bilo opet stoga, što je sama analiza doduše brza, ali priprava materijala i predradnje za samo određivanje iziskuju toliko vremena, da je glavni cilj, a to je brzina analize, na taj način ostao nedostižan.

Jedina metoda, koja bi u pogledu brzine odgovarala, bila bi kolorimetrijska. S druge strane sve kolorimetrijske metode, koje su se dosad upotrebljavale, ne daju onu točnost, koja se kod analize silikata traži. Tako obične kolorimetrijske metode služeći se aparatima po Dubosq-u ili Hellig-e-u, gdje se uspoređuje boja uzorka sa onom nekog standarda, daju pogrešku do  $\pm 10\%$ <sup>6)</sup>. Točnost kod kolorimetiranja može da se poveća, ako se mjesto boja uspoređuje intenzitet monohromatskog svijetla. Pogreška se time smanjuje na  $\pm 1\%$ , pa i manje. Ali i ovdje postoji subjektivni element kod ocjene intenziteta. Radi toga su bolje objektivne metode, gdje se intenzitet svijetla uspoređuje pomoću selektivne fotostanice i galvanometra. Pogreška kod jednostavnih fotoelektričnih kolorimetara iznaša  $\pm 0,1 - 0,2\%$ <sup>7)</sup>. I ove su pogreške još prevelike, a da bi se kolorimetrijska metoda mogla da upotrijebi za analizu silikata. Kod dvostrukih fotoelektričnih kolorimetara sa dvije fotostanice konačno pada pogreška na  $\pm 0,03\%$ .

#### Fotoelektrični kolorimetar

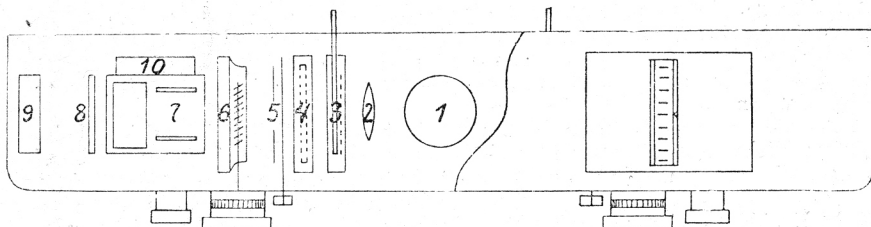
Kod fotoelektričnih kolorimetara treba voditi računa o čitavom nizu faktora. Kod električnih svjetiljaka ne ovisi o promjenama voltaže samo intenzitet svijetla, već i njegov spektralni sastav. Apsorpcija svijetla u tekućini ovisi od njegovog spektralnog sastava. Zbog toga je potrebno, da se mjerenja vrše u monohromatskom svijetlu. To se može najbolje postići tako, da se upotrijebe točno definirane crte emisionog spektra u vezi sa optičkim filtrima. Temperatura tih filtara mora biti konstantna, jer duljina vala svijetla, koje kroz filter prolazi, ovisi o temperaturi filtra. Kolorimetar mora stoga da ima napravu, koja će spriječiti ugrijavanje filtra uzrokovano električnom žaruljom, bilo žarenjem, bilo konvekcijom. Da se postigne što veća osjetljivost galvanometra, on se upotrebljava kao nul-instrument, Svijetlo na jednoj ili na drugoj strani slabi se diafragmama tako dugo, dok galvanometar ne pokazuje ničticu. U tom slučaju obje fotostanice kolorimetra pokazuju jednaku napetost struje, što

<sup>5)</sup> Rune Hedín, Colorimetric Methods for Rapid Analysis of Silicate Materials. Stockholm 1947., str. 7 i 8. Po ovoj je knjizi prikazana kolorimetrijska metoda za analizu silikata u ovom referatu.

<sup>6)</sup> Dr. A. Thiel, Absolutkolorimetrie. Berlin 1939., str. VII i 3.

<sup>7)</sup> Bruno Lange, Kolorimetrische Analyse. 2. A. Berlin 1942., str. 36.

znači, da svjetlo iste jakosti pada na obje fotostanice. Stupanj slabljenja svjetla mjera je za apsorpciju svjetla u otopini. Slabljenje svjetla vrši se iris-zaslonom, kojeg pokreće vijak. Na taj se način dobiva dugačka skala. Svjetiljka mora da se upali neko vrijeme prije pokusa, a jednako se tad moraju da namjeste optički filtri. Kako bi međutim dugotrajno osvjetljavanje kvarilo fotostanice, to one moraju biti zaštićene posebnim zaslonom. U času analize svjetlo, koje pada na njih, mora biti difuzno, što se postizava matiranom staklenom pločom, koja je smještena pred selenovom fotostanicom. Kod dnevne upotrebe fotoelektričnog kolorimetra treba svakih šest mjeseci izmijeniti selenove fotostanice. Shemu fotoelektričnog kolorimetra<sup>8)</sup>, koji odgovara gore postavljenim zahtjevima i koji se upotrebljava kod kolorimetrijske analize silikata prikazuje sl. 1.



Sl. 1

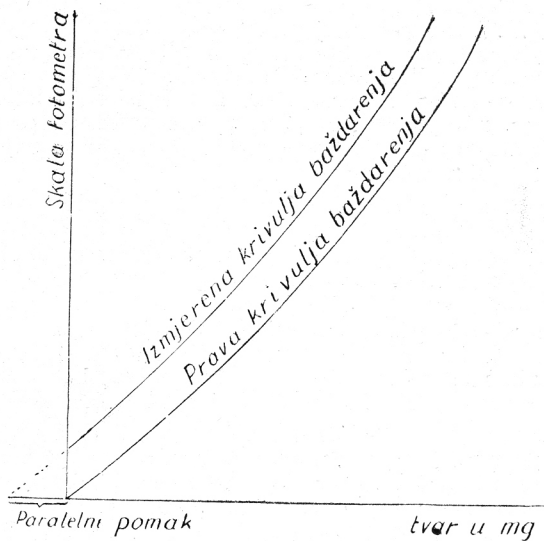
1 svjetiljka, 2 leća, 3 kivetu za hlađenje, 4 držalo za filtar, 5 zaslon, 6 diafragma, 7 držalo za kivetu, 8 ploča od mutnog stakla, 9 fotostanica, 10 fotostanica.

#### Kolorimetrijska mjerenja

Da bi se postigla što veća točnost kod kolorimetriranja, postupa se ovako: Jedna se kivetu napuni destilovanom vodom i stavi na jednu stranu kolorimetra, a otvor diafragme smanji toliko, da skala pokazuje ničticu. Diafragma na drugoj (praznoj) strani udesi se tako, da galvanometar ne pokazuje uklona. Sad se kivetu sa destilovanom vodom zamijeni kivetom napunjenom sa tekućinom, koja se ispituje i otvor na diafragmi povećaje, dok galvanometar opet ne će pokazivati uklon. Otvor diafragme na toj strani proporcionalan je apsorpciji svjetla u otopini. Mjesto da se svaki put mjeri apsorpcija svjetla u kivetu napunjenom destilovanom vodom, može se ta vrijednost jednom za svagda da odredi za svaku kivetu na taj način, da se, nakon što je određena apsorpcija kivetu napunjene destilovanom vodom, kivetu izvadi i sad odredi i zabilježi otvor diafragme, kod kojeg će uklon diafragme biti opet jednak ničtici. Kod mjerenja potrebno je onda samo, da se diafragma otvori do vrijednosti, koja odgovara diferenciji i apsorpcija uzrokovana ogletkom mjeri od te točke. Za određivanje svake tvari treba konstruirati krivulju baždarenja, što se postizava upotrebom standard-otopina. Kako reagencije, koje se upotrebljavaju kod kolorimetrijske analize, često sadrže u tragovima onu tvar, koju treba odrediti, krivulja ne će uvijek da ide kroz ishodište koordinatnog sistema, već će os ordinata sjeći u nekoj udaljenosti od njeg. Ako krivulju produljimo, dok ne siječe os apscisa, dati će nam udaljenost te točke od ishodišta koncentraciju dotične tvari u reagensu. Kad bi se sad ta krivulja upotrebljavala kod analize, trebalo bi ju svaki put iznova crtati,

<sup>8)</sup> Ovaj fotoelektrični kolorimetar dobavlja tvrtka Export A. B. Skandia, Mastersamuelsgatan 45 B, Stockholm kompletan uz cijenu od 4700 švedskih kruna.

kadgod bi se pripravile nove otopine reagenata. Da se tome izbjegnè, nacрта se paralelna krivulja, koja prolazi ishodištem (sl. 2.). Sad od dobivene vrijednosti treba svaki put odbiti samo količinu dotične tvari sadržanu kao onečišćenje u reagentima.



Sl. 2

#### Standard otopine

Za baždarenje kolorimetra potreban je niz standard-otopina.

Standard-otopina za  $\text{SiO}_2$ . 1 g čistog kremenog pijeska tali se sa natrijevim-kalijevim karbonatom, talina otopi u 250 ccm vode i otopina filtruje. U 100 ccm otopine odredi se na običajan način sadržaj na silicijevom oksidu, a zatim se količina otopine, koja odgovara 100 mg silicijevog oksida u odmjernejoj tikvic: od 1000 ccm razrijedi na oko 750 ccm. Otopina se neutralizuje solnom kiselinom (indikator lakmus) i nadalje do 1000 ccm. 1 ccm ove otopine sadrži 0,1 mg  $\text{SiO}_2$ .

Standard-otopina za  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 2—3 g aluminijske praške otopi se u solnoj kiselini, otopina neutralizuje natrijevom lužinom, a zatim doda nešto lužine u suvišku. Sad se kuha 5 minuta, da se istaloži željezo i filtruje. Filtratu doda se bezbojnog amonijevog sulfida, ugrije do vrenja i filtruje. Filtrat zakiseli se solnom kiselinom i kuha, dok ne iščezne miris po sumporovodiku. Istaloženi sumpor ukloni se filtracijom. Aluminij obori se dva puta sa amonijakom kao aluminijev hidroksid, talog ispere i otopi u 1000 ccm vode. U 25—50 ccm otopine odredi se gravimetrijski aluminij, a zatim razrijedi izvjesna količina otopine tako, da konačna otopina u 1 ccm sadrži 0,05 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Standard-otopina za  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 1—2 g  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  otopi se u 100 ccm vode, otopina filtruje i jako zakiseli solnom kiselinom. U 10 ccm otopine odredi se željezo titracijom. Otopina se sad razrijedi tako, da 1 ccm sadrži 1,0 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kod upotrebe razrijedi se ta otopina u

omjeru 1:100, da se tako dobije otopina, koja u 1 ccm sadrži 0,01 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Standard-otopina za  $\text{TiO}_2$ . 1 g kalijeva titanova fluorida odvagne se u platinenom lončiću i ispari nekoliko puta do suha sa koncentrovanom sumpornom kiselinom. Ostatak otopi se u što manje sumporne kiseline, razrijedi na 100 ccm i filtruje. U 50 ccm filtrata odredi se titan gravimetrijski. Količina filtrata, koja sadrži 100 mg  $\text{TiO}_2$  razrijedi se na 1000 ccm tako, da 1 ccm te otopine sadrži 0,1 mg  $\text{TiO}_2$ .

Standard-otopina za  $\text{CaO}$ . 5 g kalcijeva hlorida, koji ne sadrži magnezija, odvagne se i otopi u 200 ccm vode. Otopina se filtruje i u 50 ccm filtrata odredi kalcij. Dio preostalog filtrata razrijedi se tako, da 1 ccm otopine sadrži 0,1 mg  $\text{CaO}$ .

Standard-otopina za  $\text{MgO}$ . Odvagne se točno 0,0604 g čistog elementarnog magnezija i otopi u malo solne kiseline. Otopina nadolije se sa destilovanom vodom na 1000 ccm. 100 ccm te otopine razrijedi se na 1000 ccm tako, da konačna otopina u 1 ccm sadrži 0,01 mg  $\text{MgO}$ .

Standard-otopina za  $\text{Na}_2\text{O}$ . Odmjeri se točno 32,26 ccm 1/10 normalne otopine natrijeve lužine, koja ne sadrži kalija, neutralizuje se sa jednakim volumom 1/10 normalne otopine solne kiseline i razrijedi na 1000 ccm. 1 ccm te otopine sadrži 0,1 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Standard-otopina za  $\text{K}_2\text{O}$ . Odmjeri se točno 21,28 ccm 1/10 normalne otopine kalijeve lužine, koja ne sadrži natrija, neutralizuje sa jednakim volumom 1/10 normalne otopine solne kiseline i razrijedi na 1000 ccm. 1 ccm te otopine sadrži 0,1 mg  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### Privedivanje uzoraka

Kod kolorimetrijske analize silikata potrebne su tri otopine. Otopina br. 1. služi za određivanje natrija i kalija, otopina br. 2. za određivanje silicija, željeza, aluminija i titana, a otopina br. 3. za određivanje kalcija i magnezija.

Otopina br. 1. 2 g osušenog i u prah smrvljenog uzorka odvagne se u platinenoj zdjelici, žari kod 500—600°C da se razori organska tvar, a kad se tvar ohladila, prelije sa 2 ccm vode i 15 ccm 40% -ne fluorovodične kiseline. Uz miješanje sa platinenom spatulom ispari se na vodenoj kupelji do suha. Sad se doda 4 ccm razrijeđene sumporne kiseline (1:3) i ispari na mrežici, dok tvar ne bude tek vlažna. Ostatak se uz miješanje prenese sa 50 ccm vode u čašicu od 150 ccm, tekućina zagrije do vrenja, neutralizuje sa amonijakom (indikator metilno crvenilo) i digeruje na vodenoj kupelji pola sata. Nakon toga se filtruje kroz jenski stakleni lijevak za filtriranje 17 G 4, talog ispere četiri puta sa po 10 ccm vrele vode, a filtrat dopuni u tikvici za mjerenje na 200 ccm.

Otopina br. 2. 0,2 g osušenog i u prah smrvljenog uzorka odvagne se i pomiješa sa 1,0 g kalijeva-natrijeva karbonata u platinenom lončiću. Smjesa pokrije se sa 0,25 g kalijeva-natrijeva karbonata, na lončić se stavi poklopac i žari nad malim plamenom, dok mu se dno ne užari crvenim žarom. Iza toga žari se punim plamenom Mekerova plamenika 25 minuta. Sad se pusti, da se lončić potpuno ohladi, napuni vodom do 2/3 i ugrije, dok voda ne zavre. To se opetuje nekoliko puta, talina prenese u platinenu zdjelicu od 150 ccm, doda 50—100 ccm vode, par ccm solne kiseline i nekoliko kapi vodikovog peroksida i ugrije do vrenja, dok se talog ne

sastoji samo iz čistog bijelog silicijevog oksida, a sav vodikov peroksid ne ishlapi. Za vrijeme kuhanja valja zdjelicu pokriti staklom od sata.

Sad se tekućina filtrira kroz što manji filter, talog ispere vrelom vodom zakiseljenom solnom kiselinom. Filtrat prenese se u tikvicu od 1000 ccm i dolije toliko vode, da volumen tekućine iznosi oko 400 ccm. Filter sa talogom stavi se natrag u platinenu zdjelicu i promiješa sa 25 ccm normalne otopine natrijeve lužine. Tekućina se razrijedi na 50 ccm i ugrije do vrenja. Nakon što je tekućina vrela neko vrijeme, prenese se u čašicu, koja sadrži oko 350 ccm vode i neutralizuje sa 25 ccm normalne otopine solne kiseline. Neutralizovana se tekućina filtruje u tikvicu, koja sadrži prvi filtrat, filter sa talogom temeljito se ispere vodom, zatim sa nekoliko kapi solne kiseline i konačno vrelom vodom zakiseljenom solnom kiselinom. Sjedinjeni se filtrati ohlade na 20°C, a zatim nadopune do 1000 ccm.

Otopina br. 3. 0,5 g osušenog i u prah smrvljenog uzorka odvagne se u platinenom lončiću, žari, pomiješa sa 1,0 g natrijeva-kalijeva karbonata i tali, kako je to opisano kod otopine br. 2. Sad se pusti, da se lončić potpuno ohladi, talina otopi u čašici od 250 ccm u malo vode i 5 ccm koncentrovane solne kiseline. Otopini doda se nekoliko kapi 3%-nog vodikovog peroksida, razrijedi sa 50 ccm vode i prokuha, dok se sve osim silicijeva oksida nije otopilo. Ako uzorak sadrži mangana, treba otopini od vremena do vremena dodati nešto vodikovog peroksida. Konačno se doda nekoliko kapi metilnog crvenila, obori željezo i aluminij dodatkom amonijaka u slabom suvišku i filtruje. Filtrat se prenese u tikvicu za mjerenje od 250 ccm, a talog sa filtrom splakne u čašicu, u kojoj je vršeno taloženje, sa 5 ccm koncentrovane solne kiseline, razrijedi na oko 50 ccm i ugrije do vrenja. Sad se ponovno taloži sa amonijakom, i talog ispere četiri puta sa 2%-nom otopinom amonijeva hlorida. Filtrat se sjedini sa filtratom u tikvici za mjerenje od 250 ccm, slabo zakiseli, pusti da se ohladi i dopuni do 250 ccm.

#### Tok analize

Određivanje  $\text{SiO}_2$ . Neutralna otopina, koja ne sadrži manje od 1 mg, a ni više od 1,5 mg silicijeva oksida, odvagne se u platinenoj zdjelici, razrijedi, ako je potrebno na 25 ccm, pomiješa sa oko 0,1 g natrijeva hidrokarbonata i ugrije na vodenoj kupelji. Nakon najmanje 15 minuta otopina se neutralizuje razrijeđenom (1:10) sumpornom kiselinom (indikator fenolftalein). Za to je potrebno oko 0,4 ccm. Otopina se prenese u tikvicu za mjerenje od 100 ccm i razrijedi na oko 75 ccm. Toj se otopini doda 5 ccm koncentrovane solne kiseline i 15 ccm 20%-ne otopine amonijeva molibdata i odmah nadolije do 100 ccm. Poslije 1 sata izmjeri se intenzitet boje u kolorimetru kod vala svjetlosti od 436 m $\mu$ .

Određivanje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Uzorak, koji zadrži manje od 0,2 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , razrijedi se vodom na 50 ccm, zakiseli sa 2 ccm koncentrovane dušične kiseline i doda 0,2 ccm 3%-nog vodikovog peroksida. Nakon što se tekućina promućkala doda se 15 ccm 20%-ne otopine kalijeva rodanida. Uzorak se promiješa i pusti da stoji 30 minuta, Nakon toga razrijedi se na 100 ccm i izmjeri intenzitet boje u kolorimetru kod vala svjetlosti od 546 m $\mu$ .

Određivanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uzorak, koji sadržaje 0,15—0,55 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pomiješa se u čašici od 150 ccm sa toliko otopine željeza, da mu sadržaj na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bude 0,3 mg. Tekućina se neutralizuje (indikator fenolftalein), doda toliko normalne otopine solne kiseline, koliko je potrebno, da nakon

dotatka otopine aluminon-reagensa<sup>9)</sup> pH otopine bude 5,00, a zatim se nadolije do 100 ccm. Sad se u tikvicu od 250 ccm odmjeri 100 ccm aluminon-reagensa, a zatim doda gore priređeni uzorak, ispere čašica, otopina u tikvici nadolije do 250 ccm, promiješa i stavi u vodu, koja vre. Nakon 60 minuta otopina se ohladi na 19—20°C i izmjeri intenzitet boje u kolorimetru kod vala svjetlosti od 546 m $\mu$ .

Određivanje  $\text{TiO}_2$ . Uzorku od 100 ccm, koji ne smije da sadrži više od 1 mg  $\text{TiO}_2$ , doda se 0,3 3%-nog vodikovog peroksida i 5 ccm koncentrovane sumporne kiseline. Otopina se promiješa, ohladi na 20°C i izmjeri intenzitet boje u kolorimetru kod vala svjetlosti od 436 m $\mu$ .

Određivanje  $\text{CaO}$ . Uzorak od 50 ccm (u slučaju, kad je sadržaj na  $\text{CaO}$  velik, može se uzeti 25 ccm, koja se količina zatim razrijedi na 50 ccm) zakiseli se solnom kiselinom, doda 25 ccm zasićene otopine amonijevog oksalata i nekoliko kapi metilnog crvenila. Sad se tekućina uz miješanje neutralizuje amonijakom i doda nekoliko kapi amonijaka u suvišku. Konačno se doda 25 ccm 96%-nog alkohola, tekućina ostavi da stoji 10 minuta, ugrije do vrenja i filtruje vrela kroz jenski stakleni lijevak za filtriranje 3 G 4, a talog ispere četiri puta toplim razrijeđenim (1:3) alkoholom. Lijevak za filtriranje i čašica, u kojoj je taloženo, suše se kod 105°C kroz 10 minuta, da se istjera alkohol, talog na lijevku otopi uz sisanje u razrijeđenoj (1:4) sumpornoj kiselini, a lijevak ispere 4—5 puta destilovanom vodom. U isto se vrijeme splakne i čašica, u kojoj je taloženo. Filtrovana se tekućina razrijedi vrelom vodom na otprilike 200 ccm i titrira sa 1/10 normalnom otopinom kalijeva permanganata.

Određivanje  $\text{MgO}$ . 10 ccm razrijedi se na 100 ccm i od tog stavi 5 ccm u čašicu od 150 ccm i pomiješa sa 10 ccm reagensa, koji sadržaje 25 g saharoze, 10 g hidrosilamin-hidrohlorida i 0,2 g  $\text{CaO}$  na litru. Pusti se da stoji nekoliko minuta, doda 20 ccm normalne otopine natrijeve lužine i ostavi na miru 60 minuta. Sad se stavi 15 ccm otopine titanovog žutila<sup>10)</sup> u tikvicu od 100 ccm, i nakon što je gornja tekućina stajala točno 60 minuta, prelije se u tikvicu sa titanovim žutilom, čašica temeljito splakne i tekućina nadolije do 100 ccm. Odmah zatim izmjeri se intenzitet boje kod vala svjetlosti od 546 m $\mu$ .

<sup>9)</sup> Aluminon (amonijev aurin-trikarboksilat) priređuje se ovako: 4 g natrijeva nitrita doda se postepeno uz snažno miješanje količini od 44 ccm sumporne kiseline (spec. težina 1,84), koja se nalazi u čašici od 250 ccm. Kad se sve otopilo, ohladi se otopina na 10°C, doda uz mućkanje u malim količinama 12 g salicilne kiseline (dodavanje traje 5—10 minuta), a zatim ohladi u stucanom ledu na 3°C. Sad se doda uz snažno miješanje 3,5 ccm 35%-ne otopine formaldehida. Kako temperatura ne smije da pređe 5°C, upotrebljava se termometar kao miješalica. Kad je sav formaldehid dodan, ostavi se tekućina jedan sat na ledu uz povremeno miješanje svakih pet minuta. Pusti se da stoji 20 sati kod niske temperature, a tad sve prelije u 2 litre hladne destilovane vode uz snažno miješanje. Nakon jednog sata filtruje se kroz Büchnerov filter, talog ispere tri puta destilovanom vodom i vrati u čašicu, u kojoj je talog nastao. Doda se zatim 1 litra vode i 50 ccm solne kiseline (spec. težina 1,18), kuha 2—3 minute, pusti da stoji 10 minuta i ispere tri puta dekantacijom sa vodom. Crni se ostatak smrvi i ukloni staklenim štapićem. Proces opetuje se dva puta sa po jednom litrom vode i 50 ccm solne kiseline i flaknadnim pranjem kao gore. Ostatak otopi se u suvišku amonijeva hidroksida, otopina ispari na vodenoj kupelji do suha, smrvi u prah i stavi u posudu sa ubrušenim staklenim čepom.

Sama otopina reagensa priređuje se tako, da se 40 ccm bezvodne octene kiseline razrijedi na oko 500 ccm i neutralizuje sa 50 ccm koncentrovanog amonijevog hidroksida. Toj se smjesi doda 200 ccm 0,1%-ne otopine aluminona i razrijedi na 1 litru. Količina normalne otopine solne kiseline, koju valja dodati tome reagensu, da mu pH bude jednak 5,00 određuje se potenciometrijski.

<sup>10)</sup> Otopina titanovog žutila priređuje se ovako: 0,2 g titanovog žutila otopi se u 60%-nom alkoholu i razrijedi sa alkoholom jednake koncentracije na 1000 ccm. Tekućina se tad pomiješa sa 500 ccm normalne otopine natrijeve lužine i čuva u tamnoj boci zacepljenoj sa parafiniranim čepom.

Određivanje  $\text{Na}_2\text{O}$ . 5 ccm uzorka, ako silikat sadrži manje od 5%  $\text{Na}_2\text{O}$ , odnosno manje, ako sadrži više, stavi se u platinenu zdjelicu zajedno sa 1 ccm 10%-ne otopine kalcijeva hlorida i ispari do suha. Blagim žarenjem istjeraju se amonijeve soli, a ostatak otopi u 1 ccm razrijeđene (1:10) octene kiseline i 10 ccm cinkovog-uranilovog acetata.<sup>11)</sup> Pusti se da stoji dva sata, pri čem se tekućina od vremena do vremena promiješa. Sad se filtrira kroz jenski stakleni lijevak za filtriranje 3 G 4, a čašica ispere dva, a talog tri put a sa po 5 ccm mješavine od jednog dijela 96%-nog alkohola i četiri dijela 96%-nog alkohola zasićenog sa natrijevim cinkovim-uranilovim acetatom. Sisanjem odstrani se alkohol, a zatim se na isti način talog otopi u vreloj vodi, a splakne se još jednom i čašica, u kojoj je vršeno taloženje. Ukupni volumen vodene otopine neka je oko 150 ccm. Otopina prelije se u tikvicu od 250 ccm, ohladi na 20°C i doda joj se 10 ccm otopine amonijeva karbonata, 10 ccm 3%-nog vodikovog peroksida i nadolije do 250 ccm. Nakon stajanja od 25 minuta izmjeri se intenzitet boje u kolorimetru kod vala svjetlosti od 436 m $\mu$ .

Određivanje  $\text{K}_2\text{O}$ . Uzorak od 5 ccm pomiješa se sa 1 ccm 10%-ne otopine  $\text{CaCl}_2$  i ispari u platinenoj zdjelici do suha. Opreznim žarenjem istjeraju se amonijeve soli. Ostatak otopi se u 1 ccm razrijeđene (1:10) octene kiseline. Netopivi se ostatak otfiltruje, doda se 10 ccm otopine platinhlorida, koja sadrži 10 mg Pt u litri i ispari do suha na vodenoj kupelji. Ostatak otopi se u 10 ccm 96%-nog alkohola, filtruje kroz jenski lijevak za filtriranje 3 G 4, a talog ispere četiri puta sa po 10 ccm apsolutnog alkohola zasićenog kalijevim hloroplatinatom. U isto se vrijeme splakne i zdjelica, u kojoj je taložene. Sad se talog u lijevku za filtriranje otopi uz isanje u 25 ccm razrijeđene (1:1) solne kiseline i lijevak ispere četiri puta vrelom vodom. Jednako se splakne i zdjelica. Otopina prelije se u tikvicu za mjerenje od 200 ccm, doda 25 ccm 5%-ne otopine kalijeva jodida, pusti da se ohladi i dopuni do 200 ccm. Nakon 60 minuta izmjeri se intenzitet boje u kolorimetru kod vala svjetlosti od 546 m $\mu$  (ili 436 m $\mu$ ).

### Mettlerova analitička vaga

U najnovije je vrijeme firma E. Mettler<sup>1)</sup> stavila na tržište novu analitičku vagu (Sl. 1), koja se svojom konstrukcijom i svojstvima bitno razlikuje od dosadanih analitičkih vaga i na kojoj vaganje iziskuje samo trećinu vremena, koje je inače potrebno za vaganje na vagama stare konstrukcije.

Princip vage leži u tome, da imade samo jednu zdjelicu, mjesto dvije i samo dva brida, mjesto tri i što se vaganje vrši tako, da se sa vage skidaju suvišni utezi. Na taj je način opterećenje vage prije vaganja

<sup>11)</sup> Otopina cinkovog-uranilovog acetata priređuje se ovako: 77 g kristalizovanog uranilovog acetata odvagne se u čašici od 600 ccm. Tome se doda 13,3 ccm bezvodne octene kiseline i 410 ccm destilovane vode i tekućina uz miješanje ugrije na 70°C, dok se sve ne otopi (Otopina A).

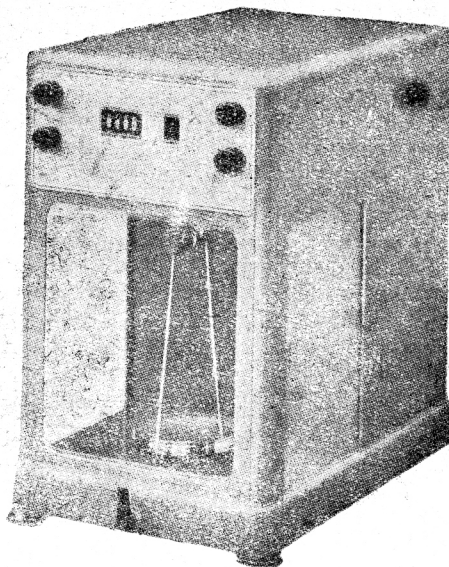
0,231 g kristalizovanog cinkovog acetata odvagne se u čašici od 600 ccm. Tome se doda 6,6 ccm bezvodne octene kiseline, te 262 ccm destilovane vode i tekućina ugrije uz miješanje na 70°C, dok se sve ne otopi (Otopina B).

Obadnje otopine pomiješaju kod 70°C i doda im se toliko otopine natrijeva hlorida, koliko to odgovara 0,1 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sad se ohladi na 20°C, pusti da stoji 24 sata i filtruje u čistu i suhu bocu od tamnog stakla. Otopina drži se dobro, ali ju od vremena na vrijeme valja filtrirati.

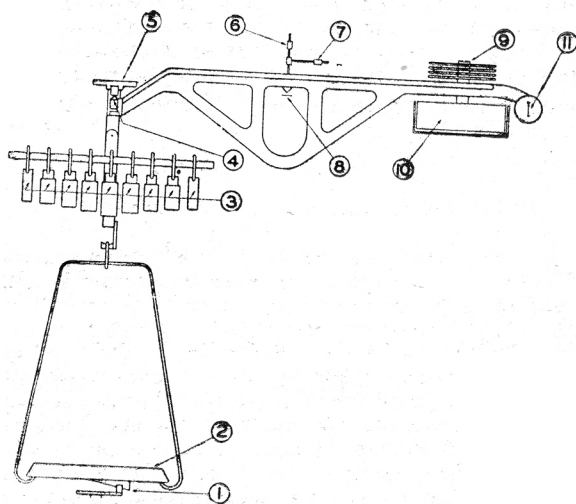
<sup>1)</sup> Vagu izrađuje i dobavlja tvrtka E. Mettler u Küssnacht-u kod Züricha. Cijena joj je 2400 do 2800 švajcarskih franaka.



i za vrijeme vaganja uvijek isto, čime je eliminirana promjena osjetljivosti vage sa opterećenjem. Vaga se izrađuje u dva tipa. Jedan sa maks-



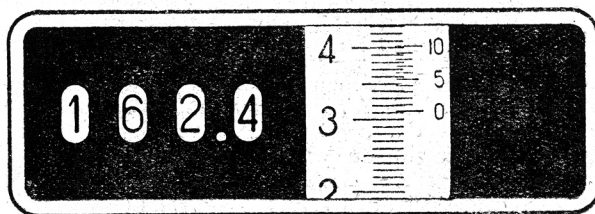
Sl. 1



Sl. 2

malnim opterećenjem od 100 g, a drugi sa maksimalnim opterećenjem od 200 g. Kod novijeg modela providenog sa nonijem točnost vaganja iznosi  $\pm 0,05$  mg.

Mehanizam se vage najbolje razbire iz priloženog nacrtu (Sl. 2), na kome su pojedini dijelovi označeni brojkama: 1) Poluga za aretaciju vage; 2) Pozlaćena zdjelica; 3) Pozlaćeni utezi; 4) Brid, na kome leži stremen; 5) Stremen, koji nosi zdjelicu i utege; 6) Utez, kojim se regulira osjetljivost vage; 7) Utez, kojim se udešuje nul-točka vage, kad ta točka pada izvan vidnog polja vage; 8) Brid, na kome leži poluga vage i koji odgovara osi običnih vaga; 9) Serija pločica iste površine kao i zdjelica. Time se kompenziraju promjene u težini, koje nastaju sa promjenom vlage u zraku; 10) Stalni utez, koji ujedno služi i kao pneumatička naprava za brzo smirivanje oscilacija vage i 11) Optička skala dužine 2 mm i podijeljena na 100 jednakih dijelova, koja se projicira na zaslon i koja automatski daje drugo do četvrtog decimalnog mjesta. (Sl. 3).



Sl. 3

Vaganje se vrši tako, da se gornje lijevo dugme, označeno sa 100 namjesti na nulu. Zatim se lijevim donjim dugmetom skinu suvišni utezi preko 10 grama, pa se na skali pojavi broj, koji označuje težinu predmeta u desetinama grama. Zatim se pomoću desnog gornjeg dugmeta skine težina preko jednog grama, a desnim donjim dugmetom težina preko 0,1 g. Posljednje se tri decimale očitaju na skali pomoću nonija.

U najnovije vrijeme izvedena je na tom principu i semi-mikro-vaga sa osjetljivošću od 2/100 mg.

V. N. Njegovan

### Nova sinteza organo-silikonskih spojeva

Izrađena je nova metoda dobivanja alkiltriklorosilana u vrlo dobrom iskorištenju iz olefina i triklorosilana uz diacetil-peroksid ili ultravioletno svjetlo kao katalizator. Reakcija teče po shemi:  $R \cdot CH = CH_2 + SiHCl_3 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ . Struktura olefina može biti raznolika, na pr.  $R \cdot CH = CH_2$ ,  $R \cdot CH = CH \cdot R$ ,  $R_2C = CH_2$ ,  $R_2C = CH \cdot R$ ,  $R_1C = CA_2$ , gdje je R alkil. Bitno je za olefine gornje strukture, da je R ravan lanac, jer sa alkilima, koji imaju razgranate lance dobivamo slabija iskorišćenja. Sam triklorosilan dobiva se u izvrsnom iskorišćenju prevodenjem suhog HCl preko ferosilicija (Whitmore, Pietrusza, Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2108 (1947). Količina diacetilperoksida iznosi 3,8 mol% računajući na upotrijebljeni olefin. Ultravioletno svjetlo nije tako dobar katalizator kao diacetil-peroksid. Produkti dobiveni po gornjoj metodi potpuno su identični sa produktima dobivenim na poznati način:  $SiCl_4 + RMgBr \rightarrow RSiCl_3 + MgBrCl$ . (E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am., Chem. Soc., 70, 484 (1948).)

P. Mildner