

# Základní rozbor vápence

## Úvod:

Preferovaným způsobem rozkladu pro horniny a minerály je alkalické nebo alkalicko-oxidační tavení. Zásadité horniny a minerály je někdy možné rozkládat i kyselinami. Mezi zásadité minerály patří vápence. ČSN 72 1216 předepisuje i pro chemický rozbor vápence rozklad vzorku tavením s uhličitánem sodným. Tento postup, zahrnující stanovení  $\text{SiO}_2$  odkouřením s kyselinou fluorovodíkovou, brání především ztrátám stopových prvků při jejich následujícím stanovení. Stanovení hlavních komponent vápenců a dolomitických vápenců (např. pro cukrovarnickou praxi) není zatíženo významnými chybami aplikací rozkladu kyselinou chlorovodíkovou.

## Úkol :

Stanovit obsah  $\text{SiO}_2$ , seskvioxidů  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{MgCO}_3$  ve vápenci pro cukrovarnickou praxi. Vápence pro cukrovary mají mít méně než 2% oxidu křemičitého a seskvioxidů, obsah uhličitánu horečnatého nemá přesáhnout 5% , Proveďte rozbor a rozhodněte, zda jde o vhodný vápenec pro cukrovar.

## Stanovení oxidu křemičitého (nerozložitelného podílu)

Asi 2 g při 105-110 °C vysušeného a jemně rozetřeného vzorku se naváží s přesností na 2 mg, převede na porcelánovou misku, navažovací nádobka se "vypláchne" 2-4 g chloridu amonného na misku a směs se promíchá tyčinkou (nemají vzniknout hrudky). Přidá se voda, aby vznikla hustá kaše a směs se opět promíchá, tyčinka opláchne. Miska se přikryje hodinovým sklem a hubičkou misky se přidává po kapkách 20 ml konc.HCl. Respektuje se bouřlivost rozkladu. Pak se směs zahřívá na vodní lázni do skončení rozkladu. Hodinové sklo se opláchne do misky, obsah misky se odpaří do sucha na vodní lázni. Miska s odparkem se dosuší v sušárně při 120 °C 30 minut. Po vychladnutí se odparek po stěnách misky spláchne 5 ml HCl konc., nechá 5 min. stát, přidá se 20 ml vody, dobře promíchá tyčinkou a znovu odpaří na vodní lázni. Nový odparek se smočí po stěnách 5 ml HCl (1:1), po několika min. se přidá 100 ml horké vody a promíchá použitou tyčinkou. Po několika minutách se filtruje středně hustým filtrem (bílá páska) do čisté kádinky. Promyje se 3x horkou 1% kyselinou chlorovodíkovou, pokaždé se nechá promývací roztok dobře odkapat. Pak se promývá horkou vodou do vymizení reakce na chloridy (0,1 M  $\text{AgNO}_3$ ). Filtr se vysuší, opatrně zuhelní v porcelánovém kelímku (předem vyžihaném při 1000 °C a zváženém). Na kahanu zuhelněný zbytek se žihá 1,5 hod. při 1000 °C v muflové peci. Po vychladnutí v exsíkátoru se váží  $\text{SiO}_2$  a jeho obsah (%) se vypočte podle

$$\% = \frac{100 \cdot (a - b)}{g}$$

kde a je hmotnost kelímku s  $\text{SiO}_2$ , b je hmotnost prázdného kelímku a g je navážka vzorku (vše ve stejných jednotkách, např. gramech)

## Stanovení seskvioxidů

Filtrát ze stanovení oxidu křemičitého se všemi promývacími roztoky se zahřeje k varu. Přidá se několik kapek konc. kyseliny dusičné, krátce povaří a po kapkách sráží 10% roztokem hydroxidu amonného do barevného přechodu methylové červeně a pak se přidají 3 kapky amoniaku navíc. Kádinka se odstaví na teplé místo a po usazení sraženiny se filtruje středně hustým filtrem. Filtrát se jímá do velké čisté kádinky. Sraženina se 2x promyje horkým 1% roztokem dusičnanu amonného. Kádinka pod filtrem se vymění za tu, ve které se sráželo a sraženina na filtru se rozpustí v 10 až 20 ml horké kyseliny chlorovodíkové 1:1. Filtr se důkladně promyje horkou vodou a srážení hydroxidem amonným se opakuje. Sraženina se zachytí na témže filtru, který byl použit při první filtraci a filtrát se jímá do

kádinky s prvním filtrátem. Promyje se 1% roztokem dusičnanu amonného až do vymizení reakce chloridů. Filtr se vloží do vyžíhaného, zváženého porcelánového kelímku, po vysušení a zpopelnění se žihá při 1100 °C 1,5 hod. Po zchladnutí v exsikátoru se váží. Vypočteme obsah seskvioxidů  $R_2O_3$  v % stojní jako v předchozím případě.

### Stanovení vápníku a hořčíku

Pro přesné stanovení vápníku a hořčíku v minerálech se dosud používá gravimetrie. Vápenatý ion se sráží jako oxalát a žihá na vážený oxid, hořčík jako fosforečnan hořečnatoamonný a žihá se na vážený difosforečnan dihořečnatý. Výsledky se udávají jako obsah  $CaO$  a  $MgO$  v %, v cukrovarnické praxi je zvykem uvádět % obou uhličitanu po titračním chelatometrickém stanovení. Při nízkém obsahu hořčíku (pod 4%  $MgCO_3$  je chelatometrické stanovení nepřesné (rozdíl ve spotřebách při titraci sumy a samotného vápníku nemá být menší než 1 ml). Proto v takových případech provádíme souběžné stanovení absorpční atomovou spektrometrií.

Pro stanovení  $CaCO_3$  a  $MgCO_3$  použijeme filtrátu po stanovení seskvioxidů. Filtrát odpaříme na vodní lázni k suchu a větší část amonných solí odkouříme v porcelánové misce na vařiči (táhnoucí digestoř, ochranný štít). Zbytek rozpustíme v 20 ml 1%  $HCl$  a vodou převedeme do odměrné baňky 250 ml, doplníme. 25 ml roztoku pipetujeme do titrační baňky, přidáme 10 ml 10%  $NaOH$ , vodou doplníme asi na 50 ml, přidáme murexid a titrujeme vápník do maximální barevné změny indikátoru 0,1 mol/l roztokem chelatonu. Pipetujeme dalších 25 ml, přidáme 5 ml Schwarzenbachova pufru, doplníme asi na 50 ml, přidáme eriochromovou čern a sumu kationtů titrujeme chelatonem do modrého zbarvení. Obsah obou uhličitanů obsažených ve vápenci vypočteme

$$\%CaCO_3 = \frac{100 \cdot 10 \cdot s_1 \cdot c}{g}$$

%

kde  $s_1$  je spotřeba při titraci na murexid (ml),  $s_2$  spotřeba (ml) při titraci na eriochromčern T,  $c$  je přesná koncentrace chelatonu  $Y$ , chelaton standardizovat na dusičnan olovnatý resp. kovový zinek.

$g$  je navážka vápence (g).

V případě, kdy rozdíl  $s_2 - s_1$  je menší než 1 ml, Část vzorku z odměrné baňky zředíme přesně 10x, hořčík stanovíme AAS a nalezenou hodnotu hořčíku přepočítáme na obsah  $MgCO_3$  v původním vzorku vápence.