

CCA-450

543.244.6:546.7:546.47:668.2

Notiz

Chelatometrische Bestimmung von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in Systemen mit Eisen das vorher mit Glycerin maskiert wurde

F. Krleža

Laboratorium für analytische Chemie, Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Sarajevo, Bosnien und Herzegowina, Jugoslawien

Eingegangen am 24. Juni 1966

Bestimmungen von zweiwertigen Kationen Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in Systemen mit Eisen (III) kann man ohne gravimetrische Trennung vom dreiwertigen Kation chelatometrisch so durchführen, dass man vorher das Eisen mit Glycerin maskiert. Glycerin erwies sich als günstiges Maskierungsmittel für dreiwertige Kationen¹ und zweiwertige Kationen der vierten analytischen Gruppe geben mit Glycerin keine Komplexe.

Die Bestimmungen muss man bei $\text{pH} > 12$ durchzuführen, da in diesem Bereich die Stabilität der Fe^{3+} -Glycerin-Komplexe grösser als jene von Fe^{3+} -Chelaton III ist. Um die Reaktion zwischen Fe^{3+} -Glycerin in Sinne der Komplexbildung zu verschieben, wurde Glycerin im Überschuss zugegeben. Das Molverhältniss Fe^{3+} -Glycerin beträgt 1:600 bis 1:1650. Es sind also Systeme mit relativ grosser Glycerinmenge anwesend und man kann so von Mischsystemen Wasser-Glycerin sprechen.

Da bei diesen pH-Werten zweiwertige Kationen als Hydroxide ausfallen, haben wir Retitrationsverfahren angewendet. Die Hydroxide der zweiwertigen Kationen lösen sich zwar in Glycerin, sie reagieren aber dann mit Chelaton III sehr langsam, unter Bildung von Hydroxokomplexen. Vor der Retitration haben wir zwecks Beschleunigung der Reaktion zwischen den zweiwertigen Kationen und dem Chelaton die Systeme einige Minuten gekocht.

Auf Grund des angeführten wurde für die komplexometrische Bestimmung von zweiwertigen Kationen der vierten analytischen Gruppe in Systemen mit Eisen(III) die nachfolgende Methode ausgearbeitet: Den Systemen mit cca 10 mg Me^{2+} und 10 bis 100 mg Fe^{3+} geben wir bestimmte Mengen von Glycerin 15—100 ml und Chelaton III-Lösung in kleinem Überschuss gegenüber des Me^{2+} zu, desgleichen auch noch die nötige Menge von 5 N KOH um den pH-Wert zwischen $\text{pH} = 12$ und $\text{pH} = 13$ zu erreichen. Nach einige Minuten Kochen und Abkühlen auf Zimmertemperatur (bei Zn auf 35° C) wurde der Chelaton Überschuss mit CaCl_2 -Standardlösung unter Anwendung des Mischindikators Calcein + Timolphthalein retitriert². Die Ergebnisse sind in Tabelle I verzeichnet.

Die Konzentrationen der zweiwertigen Kationen entsprechen den Mengen die für die chelatometrischen Bestimmungen geeignet sind. Die Konzentrationen dieser Kationen liegen in den Grenzen von $9,3 \cdot 10^{-4}$ N bis $4,8 \cdot 10^{-3}$ N und die obere Konzentrationsgrenze des Eisens bei welcher die Methode noch anwendbar ist, beträgt für die Bestimmung von Zn und Mn cca 50 mg, für Ni, Co cca 100 mg in 100 bis 200 ml Lösung.

TABELLE I*

| Me ²⁺ | genommen in mg | | pH | Mittlere Abweichung in mg | Standardfehler einer Einzelmessung in | | Standardfehler für den Mittelwert in ‰ |
|------------------|------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------------------|------|--|
| | Me ²⁺ | Fe ³⁺ | | | abs ‰ | ‰ | |
| Ni ²⁺ | 11,32 | 11,04 bis 99,36 | 12,7 bis 12,9 | 0,048 | 0,0510 | 4,54 | 1,44 |
| Co ²⁺ | 11,79 | 9,21 bis 92,10 | 12,2 bis 12,9 | 0,065 | 0,0686 | 5,82 | 1,79 |
| Mn ²⁺ | 8,76 | 9,20 bis 46,00 | 12,0 bis 12,5 | 0,045 | 0,0570 | 6,50 | 1,88 |
| Zn ²⁺ | 9,67 | 10,59 bis 49,42 | 12,3 bis 13 | 0,125 | 0,0954 | 9,87 | 2,98 |

* Die Systeme wurden mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, so dass das Gesamtvolumen der einzelnen Systeme 100 bis 200 ml — je nach dem Menge von Fe³⁺, bzw. Glycerin — war. In Systemen mit Mn²⁺ geben wir noch einige ml 0,1 M Ascorbinsäure zu.

LITERATUR

1. F. Krleža, *Mikrochim. Acta* 1966, 785.
2. B. M. Tucker, *Analyst* 82 (1957) 284.

IZVOD

Kompleksometrijsko određivanje nikla, kobalta, mangana i cinka u prisutnosti feruma maskiranog glicerinom

F. Krleža

Kompleksometrijski se mogu odrediti nikal, kobalt, mangan i cink u sistemima sa ferum (III)-ionima ako se ferum prethodno maskira glicerinom. Gornja granica koncentracija za ferum je pri tome 50 do 100 mg u 100 do 200 ml otopine, a koncentracije dvovalentnih kationa odgovaraju onima podesnim za kompleksometrijska određivanja. Nakon maskiranja feruma glicerinom u omjeru od oko 1000 : 1 (glicerin ferum) dodaje se 0,02 M otopina helatona u slabom suvišku uz održavanje pH od 12—13. Nakon prokuhavanja i ohlađenja suvišak se helatona retirira standardnom otopinom CaCl₂ uz smjesu indikatora kalcein + timolftalein.

LABORATORIJ ZA ANALITIČKU KEMIJU,
INSTITUT ZA KEMIJU PRIRODOSLOVNO-MAT. FAKULTETA,
UNIVERZITET U SARAJEVU, SARAJEVO

Primljeno 24. juna, 1966.