

CCA-314

545.13:547.495.2

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Die Trennung von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink von den Kationen der dritten analytischen Gruppe, bei An- und Abwesenheit von Phosphat, mittels der Karbamidmethode

F. Krleža

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

Eingegangen am 14. Mai 1963

Es wurde die Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink mit Hilfe der Karbamidmethode in Systemen mit Phosphat und ohne Phosphat durchgeführt. Die optimalen pH-Werte der einzelnen Trennungen für die verwendeten Konzentrationen der Komponenten wurden bestimmt. Das ganze pH-Intervall der Trennungen in Anwesenheit von Phosphat liegt zwischen 5,60 und 6,30 (0,7 pH-Einheiten), für phosphatfreie Systeme aber zwischen 5,30 und 6,75 (1,45 pH-Einheiten). Die höchsten Grenzwerte der Phosphatkonzentration, bei denen die Trennungen noch möglich sind, wurden für Eisen, dann für Aluminium und die niedrigsten für Chrom erhalten, was mit den Werten der Löslichkeitsprodukte der Phosphate dieser Metalle zusammenhängt. In phosphatfreien Systemen wurden die Trennungen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen des zweiwertigen zum dreiwertigen Kation versucht. Auf diese Weise wird ersichtlich welchen Einfluss die relativen Mengen der Komponenten auf die Trennungen haben. Das ganze Konzentrationsintervall für die Kationen, berechnet als Oxide, liegt zwischen $5 \cdot 10^{-4} M$ und $1 \cdot 10^{-2} M$, für die Phosphorsäure aber zwischen $1 \cdot 10^{-4} M$ und $5 \cdot 10^{-3} M P_2O_5$.

EINLEITUNG

Es ist schwierig Eisen, Aluminium und Chrom in Anwesenheit von Phosphat, aber auch ohne Phosphat, von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink zu trennen. Bei alkalischer Reaktion verliert man bei der Fällung beträchtlich Mengen der zweiwertigen Metalle. Bei saurerer Reaktion sind die Hydroxyde der dreiwertigen Metalle nicht ganz unlöslich.

Die ausgefällten Aluminium-, Eisen- und Chrom-Hydroxyde lösen sich im Überschuss der eigenen Chloride oder Nitrate unter Bildung von basischen Salzen, welche kolloid gelöst erst nach weiterem Hinzufügen von Ammoniak in die Gelform übergehen. Dieser Überschuss von Ammoniak gibt aber Anlass zur teilweisen Fällung der Hydroxyde der zweiwertigen Metalle. Deswegen muss die Reaktion nach der Fällung schwach sauer bleiben, da bei alkalischer Reaktion auch die nachträgliche Zugabe von Säure die Verluste an zweiwertigen Kationen nicht verhindern kann. Eine grundlegende Bedingung für die erfolgreiche Trennung dieser Kationen ist der richtige pH-Wert. Wir nehmen an, dass solche Bedingungen am besten in homogenen Systemen zu erzielen sind. Für die Trennung der Monoxyde von Sesquioxiden ohne Phosphat in

solchen Systemen ist auch die Harnstoffhydrolyse vorgeschlagen worden¹. Nach erfolgreicher Trennung der Kationen der dritten analytischen Gruppe: Eisen, Aluminium und Chrom von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium², untersuchen wir jetzt die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Trennung der dreiwertigen Katione von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink, aber auch in Anwesenheit von Phosphat.

Beim direkten Fällen mit Ammoniak kommt es zur örtlichen Übersättigung mit Ammoniak. Dies führt zu den früher beschriebenen unerwünschten Erscheinungen. In homogenen Systemen dagegen entsteht das fällende Ion gleichmässig. Es wird nämlich, durch allmähliches Erwärmen auf konstante Temperatur, innerhalb einer bestimmten Zeitspanne der zuge-mischte Harnstoff zu Ammoniak und Kohlendioxyd hydrolysiert. Hierdurch ist eine einheitliche Konzentration des Hydroxylions innerhalb des ganzen Systems gesichert. Wie gesagt, das Hydroxylion entsteht langsam und allmählich und so wächst auch stufenweise der pH-Wert. In Anwesenheit der Phosphate fallen dann zuerst die Phosphate der dreiwertigen Katione aus, weil sie im saureren Bereich als die Phosphate der zweiwertigen Katione entstehen. Die Menge des dreiwertigen Katione muss so gross sein, dass es die ganze Phosphorsäure bindet. So wird das ganze Phosphat früher niedergeschlagen als der pH-Wert für die Fällung der Phosphate der zweiwertigen Metalle erreicht ist. Darüber hinaus muss noch ein Überschuss der dreiwertigen Katione verbleiben, der als Hydroxyd ausfällt. Durch Verwendung eines geeigneten Puffers wird der pH-Wert so reguliert, dass nur die Hydroxyde der dreiwertigen und keine Hydroxyde der zweiwertigen Kationen ausfallen können.

TABELLE I

*Trennung des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks von Eisen
in Anwesenheit von Phosphat*

Nr.	MeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Molverhältnis der Kompo- nenten bei der oberen Phosphat- grenze	pH	MeO			Me
	genommen g in 150 ml.					gefunden g	Diferenz		
	mg	%							
1.	0,1222	0,1206	0,0885	2,16:1:0,90	6,0	0,1224	+0,2	+1,6	Ni
2.	0,1222	0,1206	0,0959		6,0	0,1217	-0,5	-4,0	
3.	0,1222	0,1206	0,1185		6,1	0,1204	-1,8	-14,7	
4.	0,1163	0,1163	0,0582	2,10:1:0,71	6,05	0,1163	0,0	0,0	Co
5.	0,1163	0,1163	0,0728		5,95	0,1153	-1,0	-8,4	
6.	0,1163	0,1163	0,0800		5,9	0,1100	-6,3	-52,9	
7.	0,1192	0,1206	0,0885	2,23:1:0,90	6,1	0,1192	0,0	0,0	Mn
8.	0,1192	0,1206	0,0959		6,1	0,1194	+0,2	+1,6	
9.	0,1192	0,1206	0,1032		6,05	0,1180	-1,2	-10,9	
10.	0,1010	0,1010	0,0505	1,97:1:0,70	5,8	0,1008	-0,2	-2,0	Zn
11.	0,1010	0,1010	0,0631		5,8	0,1006	-0,4	-4,0	
12.	0,1010	0,1010	0,0694		5,8	0,0983	-2,7	-27,0	

EXPERIMENTELLER TEIL*

Für diese Trennungen wurde die nachfolgende Methode ausgearbeitet:
In einem 400 ml Becherglas löst man 10 g NH_4NO_3 in 80 ml Wasser auf und gibt der Reihe nach bestimmte Mengen der Lösungen der Nitrate des dreiwerti-

TABELLE II
*Trennung des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks von Aluminium
in Anwesenheit von Phosphat*

Nr.	MeO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Molverhältnis der Komponenten bei der oberen Phosphat- grenze	pH	MeO			Me
	genommen g in 150 ml					gefunden g	Differenz		
							mg	%	
1.	0,1224	0,1061	0,1032	1,57:1:0,75	6,1	0,1228	+0,4	+3,2	Ni
2.	0,1224	0,1061	0,1106		6,1	0,1219	-0,5	-4,0	
3.	0,1224	0,1061	0,1189		6,1	0,1197	-2,7	-22,0	
4.	0,1163	0,1163	0,0873	1,36:1:0,63	6,0	0,1162	-0,1	-0,9	Co
5.	0,1163	0,1163	0,1019		6,15	0,1159	-0,4	-3,6	
6.	0,1163	0,1163	0,1091		6,15	0,1140	-2,3	-20,7	
7.	0,1192	0,1061	0,0885	1,63:1:0,65	6,3	0,1192	0,0	0,0	Mn
8.	0,1192	0,1061	0,0959		6,3	0,1188	-0,4	-2,5	
9.	0,1192	0,1061	0,1032		6,3	0,1174	-1,8	-15,1	
10.	0,1010	0,1010	0,0505	1,26:1:0,54	5,85	0,1005	-0,5	-4,7	Zn
11.	0,1010	0,1010	0,0758		5,75	0,1008	-0,2	-2,0	
12.	0,1010	0,1010	0,0811		5,75	0,0990	-2,0	-20,0	

TABELLE III
*Trennung des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks und
Chrom in Anwesenheit von Phosphat*

Nr.	MeO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Molverhältnis der Komponenten bei der oberen Phosphat- grenze	pH	MeO			Me
	genommen g in 150 ml					gefunden g	Differenz		
							mg	%	
1.	0,1224	0,1257	0,0590	1,97:1:0,69	5,6	0,1121	-0,3	-2,4	Ni
2.	0,1224	0,1257	0,0811		5,6	0,1219	-0,5	-4,0	
3.	0,1224	0,1257	0,0885		5,65	0,1214	-1,0	-8,1	
4.	0,1163	0,1163	0,0437	2,02:1:0,47	5,9	0,1158	-0,5	-4,5	Co
5.	0,1163	0,1163	0,0509		5,95	0,1165	+0,2	+1,8	
6.	0,1163	0,1163	0,0582		5,95	0,1128	-3,5	-31,5	
7.	0,1192	0,1257	0,0590	2,03:1:0,76	5,9	0,1192	0,0	0,0	Mn
8.	0,1192	0,1257	0,0885		5,9	0,1193	+0,1	+1,2	
9.	0,1192	0,1257	0,0959		6,0	0,1171	-2,1	-17,6	
10.	0,0343	0,0351	0,0029	2,08:1:0,18	5,6	0,0342	-0,1	-2,9	Zn
11.	0,0343	0,0351	0,0058		5,85	0,0341	-0,2	-5,8	
12.	0,0343	0,0351	0,0087		5,7	0,0336	-0,7	-20	

* Experimenteller Teil, unter Mitwirkung von Z. Lahoda, Š. Pašagić, T. Pašić, Dj. Hadzialiagić, M. Parčina und T. Perović.

gen und zweiwertigen Kations, sowie auch des sekundären Natriumphosphats, wenn bei Anwesenheit von Phosphaten gearbeitet wird, und die notwendige Menge von Harnstoff hinzu. Schliesslich wird mit Wasser bis auf 150 ml aufgefüllt. Dieses

TABELLE IV
Trennung des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks von Eisen

Nr.	MeO	Fe ₂ O ₃	Molverhältnis	pH	MeO	Fe ₂ O ₃	Differenz				Me
	genommen g in 150 ml				gefunden g	MeO		Fe ₂ O ₃			
	mg	‰				mg	‰				
1.	0,0403	0,0461	1,87:1	6,0	0,0461	0,0464	-0,2	-4,3	+0,3	+2,0	Ni
2.	0,0576	0,0288	4,25:1	5,5	0,0576	0,0283	0,0	0,0	0,0	0,0	
3.	0,0214	0,0500	0,91:1	6,0	0,0214	0,0502	0,0	0,0	+0,2	+4,0	
4.	0,1163	0,1163	2,13:1	6,2	0,1161	0,1164	-0,2	-1,7	+0,1	+0,85	Co
5.	0,1163	0,0582	4,27:1	6,1	0,1162	0,0584	-0,1	-0,85	+0,2	+3,4	
6.	0,0603	0,0601	2,28:1	6,1	0,0602	0,0600	-0,1	-1,6	-0,1	-1,6	Mn
7.	0,1207	0,0601	4,56:1	5,85	0,1200	0,0604	-0,7	-5,8	+0,3	+4,5	
8.	0,0603	0,1201	1,14:1	5,80	0,0601	0,1203	-0,2	-3,3	+0,2	+1,7	
9.	0,0402	0,0437	1,83:1	6,2	0,0402	0,0440	0,0	0,0	+0,3	+6,4	Zn
10.	0,0804	0,0437	3,66:1	5,85	0,0803	0,0439	-0,1	-1,2	+0,2	+4,5	
11.	0,0402	0,0874	0,91:1	5,4	0,0403	0,0873	+0,1	+2,4	-0,1	-1,65	

TABELLE V
Trennung des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks von Aluminium

Nr.	MeO	Al ₂ O ₃	Molverhältnis	pH	MeO	Al ₂ O ₃	Differenz				Me
	genommen g in 150 ml				gefunden g	MeO		Al ₂ O ₃			
	mg	‰				mg	‰				
1.	0,0492	0,0493	1,36:1	6,5	0,0493	0,0492	+0,1	+2,0	+0,1	+2,0	Ni
2.	0,0984	0,0493	2,72:1	6,55	0,0984	0,0494	0,0	0,0	-0,1	2,	
3.	0,0247	0,0493	0,68:1	6,6	0,0247	0,0494	0,0	0,0	-0,1	2,0	
4.	0,1163	0,1163	1,36:1	6,15	0,1161	0,1163	-0,2	-1,7	-2,0	0,0	Co
5.	0,1163	0,0583	2,72:1	6,1	0,1162	0,0585	-0,1	-0,85	+0,2	+3,4	
6.	0,0603	0,0608	1,42:1	6,7	0,0603	0,0608	0,0	0,0	0,0	0,0	Mn
7.	0,1207	0,0608	2,84:1	6,7	0,1207	0,0609	0,0	0,0	+0,1	+1,6	
8.	0,0603	0,1205	0,72:1	6,7	0,0602	0,1203	-0,1	-1,66	-0,2	-1,67	
9.	0,0492	0,0493	1,25:1	6,2	0,0491	0,494	-0,1	-2,0	+0,1	+2,0	Zn
10.	0,0984	0,0493	2,50:1	6,45	0,0982	0,0495	-0,2	-2,0	+0,2	+4,0	
11.	0,0492	0,0986	0,63:1	6,3	0,0491	0,0987	-0,1	-2,0	+0,1	+1,0	

Lösungsgemisch mit einem Uhrglas bedeckt, wird in einem Trockenschrank einige Stunden auf 98° C erwärmt, bis der Niederschlag des dreiwertigen Kations entsteht und sich absetzt. Die Menge des zugesetzten Harnstoffes muss so gross sein, dass sich für die einzelnen Trennungen der optimale pH-Wert entwickelt. Dieser pH-Wert wird nach dem Erkalten des Systems bestimmt. Die ausgefällten Niederschläge

werden zwei bis dreimal mit je 100 ml 2%-iger Ammoniumnitratlösung dekantiert und mit cca 300 ml derselben Lösung gewaschen. Ist kein Phosphat vorhanden, so kann man das Me_2O_3 durch Glühen der Niederschläge bestimmen. Im Filtrat wird das zweiwertige Kation komplexometrisch bestimmt.

RESULTATE

Eisen, Aluminium und Chrom können von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink ohne Phosphat im Verhältnis der Komponenten das in den Tabellen angeführt ist mit gutem Erfolg getrennt werden.

Die Trennungsmöglichkeit der Monoxyde von den Sesquioxyden in Anwesenheit von Phosphaten hängt nicht nur vom richtigen pH-Wert, sondern auch erheblich vom Mengenverhältnis der Komponenten ab. Deswegen haben wir in Anwesenheit der Phosphate die obere Grenze für Phosphate bei welcher die Trennung noch möglich ist in Bezug auf die andere Komponenten bestimmt.

TABELLE VI

Trennung des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks von Chrom

Nr.	MeO	Cr ₂ O ₃	Molverhältnis	pH	MeO	Cr ₂ O ₃	Differenz				Me
	genommen g in 150 ml				gefunden g		MeO		Cr ₂ O ₃		
	mg	‰			mg	‰	mg	‰	mg	‰	
1.	0,0591	0,0594	2,03:1	5,5	0,0587	0,0587	-0,4	-6,8	+0,4	+6,8	Ni
2.	0,1182	0,0594	4,06:1	5,3	0,1130	0,0594	-0,2	-1,75	0,0	0,0	
3.	0,1163	0,1163	2,03:1	5,8	0,1165	0,1163	+0,2	+1,7	0,0	0,0	Co
4.	0,1163	0,0582	4,04:1	5,9	0,1161	0,0580	-0,2	-1,7	-0,2	-3,4	
5.	0,0634	0,0634	2,14:1	5,7	0,0631	0,0635	-0,3	-4,5	-0,1	-1,5	Mn
6.	0,1268	0,0634	4,28:1	5,5	0,1266	0,0632	-0,2	-1,6	-0,2	-3,0	
7.	0,0634	0,1268	1,07:1	5,55	0,0632	0,1268	-0,2	-3,0	0,0	0,0	
8.	0,0458	0,0468	1,84:1	5,35	0,0456	0,0464	-0,2	-4,5	-0,4	-8,5	Zn
9.	0,0916	0,0234	7,36:1	5,6	0,0915	0,0236	-0,1	-1,1	+0,2	+8,5	
10.	0,0229	0,0936	0,46:1	5,8	0,0228	0,0937	-0,1	-4,35	+0,1	+1,1	

SCHLUSSFOLGERUNG

Das ganze pH-Intervall bei Trennungen von Eisen, Aluminium und Chrom in Anwesenheit der Phosphate liegt für alle vier zweiwertige Kationen zwischen 5,60 und 6,30. Bei phosphatfreien Systemen aber zwischen 5,30 und 6,75, also im schwach sauren Bereich. Die Niederschläge der dreiwertigen Kationen entstehen hier in Anwesenheit von beträchtlichen Mengen Ammoniumnitrats. Dies verringert die Adsorption und die Okklusion der zweiwertigen Katione auf ein Minimum. Durch langsames Wachsen der Primärteilchen ist der Austausch der adsorbierten Ionen mit denen in der Lösung möglich und zwar entweder mit eigenen, oder mit Ionen von Ammoniumnitrat. Ausserdem spielt das Ammoniumnitrat bei diesen Trennungen noch eine Rolle: In ammoniakalischen Lösungen der Ammoniumsalze kommt es in Zusammenhang mit dem chemischen Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Amomnium zur Bildung von Ammoniak mit welchem Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in lösliche Komplexe übergehen.

Die Harnstoffmethode kann man also für Trennungen des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks von Eisen, Aluminium und Chrom in Anwesenheit der Phosphate und aus phosphatfreien Systemen unter den beschriebenen Bedingungen anwenden. Die höchsten Grenzwerte für die Phosphatkonzentrationen — bei denen die Trennungen noch möglich sind — bekommen wir für Eisen, dann für Aluminium und die niedrigsten für Chrom, was im Zusammenhang mit den Löslichkeitsprodukten der Phosphate dieser Kationen steht. In der Regel sind die Abweichungen von den wahren Werten für zweiwertige Kationen kleiner, wenn die Menge des zweiwertigen Kations im Bezug auf die der dreiwertigen grösser ist.

LITERATUR

1. H. H. Willard und J. L. Sheldon, *Anal. Chem.* **22** (1950) 1163.
2. F. Krleža, *Glasnik društva hemičara narodne rep. Bosne i Hercegovine* **7** (1958) 37.

IZVOD

Odvajanje kationa treće analitičke grupe od nikla, kobalta, mangana i cinka u prisutnosti fosfata i bez fosfata karbamidskom metodom

F. Krleža

Izvedeno je odvajanje željeza, aluminija i kroma od nikla, kobalta, mangana, i cinka karbamidskom metodom u sistemima s fosfatima kao i u sistemima bez fosfata. Najviša je granica za fosfate — kod koje je još odvajanje moguće — kod odvajanja pojedinoga dvovalentnog kationa od željeza, zatim od aluminija, a najniža je kod odjeljivanja od kroma. To je u vezi s produktima topivosti fosfata ovih kationa. Ustanovljene su povoljne pH-vrijednosti za pojedina odvajanja. Ukupni interval pH-vrijednosti kod odvajanja u prisutnosti fosfata leži između 5,60 i 6,30, a kod sistema bez fosfata između 5,30 i 6,75, dakle u slabo kiselo području. U pravilu, manja odstupanja od pravih vrijednosti za dvovalentni kation dobivamo, kada je količina ovoga u odnosu na količinu trovalentnoga kationa veća. Ukupni koncentracijski interval, u kojemu je rađeno, iznosi za katione, izraženo u oksidima $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ M/l, a za fosforu kiselinu od $1 \cdot 10^{-4}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ P₂O₅ M/l.

LABORATORIJ ZA ANALITIČKU
KEMIJU, INSTITUT ZA KEMIJU,
UNIVERZITET SARAJEVO

Primljeno 14. svibnja 1963.