

Izlučivanje argentum-hidroksida, cink-hidroksida i aluminijum hidroksida u hidroksidnom mediju, koji je dobiven raspadom uree*

F. Krleža i B. Težak

Fizičko-kemijski institut, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Primljeno 5. maja 1953

Willard i njegovi suradnici primjenjuju pri određivanju kovina u formi hidroksida taloženje iz homogenih otopina s obzirom na pH, a homogenitet se postizava hidrolizom uree.

Mi smo pokušali analognim postupkom izlučiti argentum-hidroksid, cink-hidroksid i aluminijum-hidroksid. Priredili smo sisteme za ispitivanje miješanjem uree određenih koncentracija s otopinama AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, kojih smo koncentracije mijenjali u širokom intervalu. Tako priređene sisteme grijali smo u zatvorenim epruvetama 4, odnosno 6 sati kod 90°C . Nakon zagrijavanja pustili smo ih stajati 1 sat, pa smo mjerili mutnoće u zelenom svijetlu Pulfrichovim fotometrom u vezi sa Zeissovom tindalometrom. Isto smo tako proveli i mjerenje mutnoće sistema, koji su dobiveni, kad je otopina uree najprije grijana 4, odnosno 6 sati kod 90° , pa onda pomiješana s otopinom taložnog iona. Iz izvedenih mjerenja vidi se, da su kritične koncentracije izlučivanja vrlo blize za sva tri sistema. Važnu ulogu igra pritom pH, način priređivanja kao i vrijeme grijanja sistema.

Mnogi autori nastoje naći metodu za potpuno taloženje aluminija i feruma u obliku hidroksida u prisustvu različitih drugih iona. Neki vrše taloženje dodavanjem otopine u amonijak^{1, 2}, dok Willard i suradnici talože aluminij u nazočnosti različitih aniona amonijakom, koji nastaje raspadom uree u vrućoj otopini³. Oni ističu prednosti tog postupka, jer se njime postiže, da otopina ostaje za vrijeme taloženja homogena s obzirom na pH. Oni upotrebljavaju tehniku odvajanja feruma od Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, Ca i Ba u bazičnom obliku iz homogenih otopina, koje također nastaju hidrolizom uree⁴. Talozni, koje dobiva Willard odlikuju se među ostalim od taloga dobivenih drugim hidrolitskim postupcima u tome, što adsorbiraju mnogo manje nečistoća.

Mi smo pokušali analognim postupkom izlučiti argentum hidroksid, cink hidroksid i aluminijum hidroksid.

EKSPERIMENTALNI DIO

Priredili smo najprije molarnu otopinu uree, pa od nje razrjeđivanjem 0,005 M, 0,01 M, 0,05 M i 0,1 M otopine, koje smo podvrgli grijanju u zatvorenoj boci kod temperature od 90° redom 1, 2, 4 i 6 sati. U tablici I prikazana je promjena pH otopine raspadnute uree, koje nastaje kod grijanja:

* Priopćeno na Sastanku kemičara FNRJ i I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju NR Hrvatske, Zagreb, u oktobru 1952.

TABLICA I

Koncentracija uree	0,005 M	0,01 M	0,05 M	0,1 M
Vrijeme grijanja u satima	pH			
1	6,8	7,2	7,75	
2	7,6	7,9	8,5	
4	8,2	8,4	8,75	8,9
6	8,6	8,6	8,9	9,1

Iza toga pristupili smo redom pripremanju pojedinih sistema. Koncentracija uree bila je u sistemima AgNO_3 -urea i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -urea 0,01 M i 0,05 M, a u sistemima $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -urea 0,05 M i 0,1 M. Koncentracija uree bila je u pojedinim serijama uvijek ista. Koncentraciju $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, odnosno $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i AgNO_3 mijenjali smo u širokom intervalu kako slijedi:

1) U sistemu urea 0,05 M i urea 0,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ u intervalu od $5 \cdot 10^{-4} N$ do $1 \cdot 10^{-1} N$;

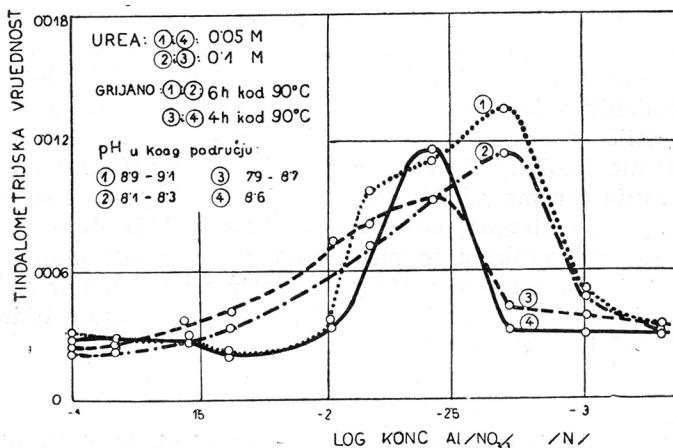
2) U sistemu urea 0,01 M i 0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ od $5 \cdot 10^{-4} N$ do $1 \cdot 10^{-2} N$;

3) U sistemu urea 0,01 M i 0,05 M AgNO_3 od $5 \cdot 10^{-4} N$ do $1 \cdot 10^{-2} N$.

Tako priređene otopine grijali smo u zatvorenim epruvetama u termostatu 4, odnosno 6 sati kod 90° . Nakon zagrijavanja ostavili smo sisteme da se hlade 1 sat, pa smo onda mjerili mutnoće u zelenom dijelu spektra Pulfrichovim fotometrom u kombinaciji sa Zeissovim tindalometrom.

Mjerali smo i mutnoće kod sistema, koje smo dobili tako, da smo ureu najprije grijali u termostatu 4, odnosno 6 sati kod 90°C u zatvorenoj boci, pustili ohladiti 1 sat, pa onda izvršili miješanje s otopinama soli (priređivanje sistema), a 1 sat nakon toga mjerili mutnoće kao i prije.

Nastale mutnoće nanosili smo na ordinatu, a na apscisu smo nanijeli koncentracije $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i AgNO_3 u logaritamskom mjerilu. Dobiveni rezultati vide se na slikama 1, 2 i 3.

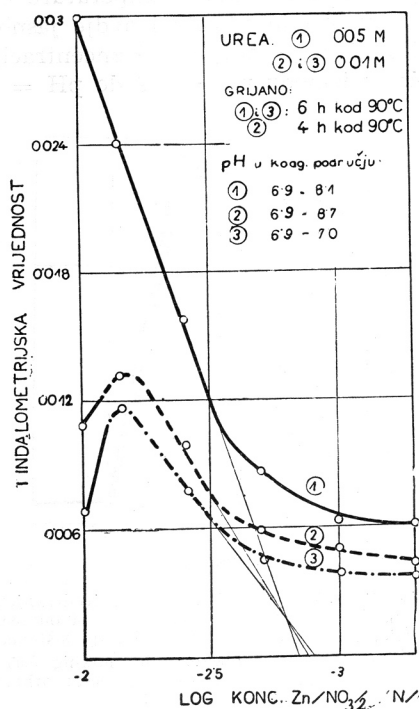


Sl. 1. Tindalometrijske vrijednosti sola $\text{Al}(\text{OH})_3$, dobivenog grijanjem sistema: urea 0,05 M i urea 0,1 M — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ od $5 \cdot 10^{-4} N$ do $1 \cdot 10^{-1} N$. Sistemi su najprije priređeni, pa onda grijani 4, odnosno 6 sati kod 90°C . Mutnoće mjerene nakon hlađenja od 1 sata.

Fig. 1. Tyndallometric values of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -sol obtained by mixing 0,05 M and 0,1 M urea with $5 \cdot 10^{-4}$ to $1 \cdot 10^{-1} N$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Systems first prepared and then heated 4 and 6 hours resp. at 90°C . Turbidity measured after cooling 1 hour.

DISKUSIJA

Iz slike 1, na kojoj je prikazana zavisnost taloženja $\text{Al}(\text{OH})_3$ od koncentracije $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, izlazi, da su taložni efekti analogni onima, koje je dobivao Težak i njegovi suradnici na solovima srebrnih halogenida *in statu nascendi*. Do koncentracije 0,01 N otopine aluminijske nitrata sol $\text{Al}(\text{OH})_3$ se ne izlučuje, zatim od 0,01 N do približno oko 0,001 N je taložno područje, a iza toga dolazi stabilizaciono područje. Kako se iz slike 1 vidi, jasno su izražene granice između taložnog i stabilizacionog područja, pa prema tome i kod ovakvih sistema možemo utvrditi kritičnu koncentraciju, koja ovdje iznosi oko 0,001 N.



Sl. 2. Tyndalometrijske vrijednosti sola $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dobivenog grijanjem sistema: urea 0,05 M i 0,01 M — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ od $5 \cdot 10^{-4}$ N do $1 \cdot 10^{-2}$ N. Sistemi su najprije priređeni, pa onda grijani 4, odnosno 6 sati kod 90°C . Mutnoće mjerene nakon hlađenja od 1 sata.

Fig. 2. Tyndallometric values of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -sol obtained by mixing 0.05 M and 0.01 M urea with $5 \cdot 10^{-4}$ N to $1 \cdot 10^{-2}$ N $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. The procedure was the same as in fig. 1.

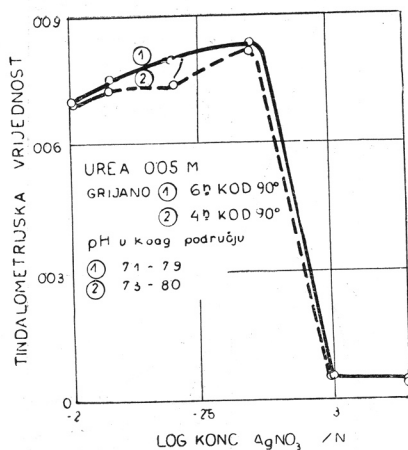
Određivanjem pH vidi se, da je pH otopine aluminijske nitrata do 0,01 N ispod 7. Smatramo, da je aciditet upravo i razlog, što u tom području nema taloženja ili je ono slabo. U području između 0,01 N do 0,001 N koncentracija vodikovih iona kreće se od pH 7,95 do pH 9,1. To je područje optimalno za taloženje kod ovog sistema, pa se u njemu i razvija taložni maksimum. Kod manjih pak koncentracija $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — iako je koncentracija vodikovih iona kao i u području taložnog maksimuma — ne dolazi do izlučivanja.

Usporedimo li kritične koncentracije s obzirom na isto vrijeme grijanja, vidimo, da su one približno jednake bez obzira na koncentraciju uree. Uspo-

ređivanjem pak kritičnih koncentracija kod istih koncentracija uree, a uz različito vrijeme grijanja, vidimo, da je u slučaju dužeg grijanja kritična koncentracija manja.

Grijemo li prije ureu, pa onda priredimo sisteme, dobivene su mutnoće znatno manje.

Na slici 2 prikazana je zavisnost taloženja $Zn(OH)_2$ od koncentracije $Zn(NO_3)_2$. Tu se vidi, da se od 0,01 N do približno ispred 0,001 N nalazi taložno područje za $Zn(OH)_2$. Ako je koncentracija uree 0,05 M, a vrijeme grijanja 6 sati, nastaju talozi za vrijeme samog grijanja. I kod ovih se sistema, ako se najprije otopina uree grije kod određene temperature određeno vrijeme, dobivaju manje mutnoće, a u oba je slučaja i ovdje jasno izražena granica između taložnog i stabilizacionog područja. Koncentracija vodikovih iona u taložnom području kreće se između pH = 6,9 do pH = 8,7.



Sl. 3. Tindalometrijske vrijednosti AgOH sola dobivenog priređivanjem sistema: urea 0,05 M — $AgNO_3$ od $5 \cdot 10^{-4}$ N do $1 \cdot 10^{-2}$ N nakon prethodnog grijanja uree 4 odnosno 6 sati kod 90°. Mutnoće su mjerene 1 sat nakon priređivanja sistema.

Fig. 3. Tyndallometric values of AgOH-sol obtained by mixing 0,05 M urea with $5 \cdot 10^{-4}$ N to $1 \cdot 10^{-2}$ N $AgNO_3$. Urea first heated 4 and 6 hours resp. at 90°C; otherwise the method was the same as in fig. 1.

Na slici 3 imamo prikaz taloženja AgOH o koncentraciji $AgNO_3$ sistema: urea— $AgNO_3$, koji su dobiveni prethodnim grijanjem uree. Tu je kritična koncentracija također u okolini 0,001 N. U tom području — ako najprije priredimo sistem, pa ga onda grijemo — dobivamo kristalinične taloge. Koncentracija vodikovih iona kreće se u taložnom području između pH = 7,1 do pH = 8.

Usporedimo li sistem urea— $AgNO_3$, urea— $Zn(NO_3)_2$ sa sistemom urea— $Al(NO_3)_3$, vidimo, da kritične koncentracije taloženja padaju u područje 0,001 N kod sva tri sistema. Kod sva tri sistema dolazi do taloženja u slabo alkalij-skom području, a koncentracija vodikovih iona kreće se do maksimalno pH = 9,1. Dobiveni talozi su vjerojatno minimalno onečišćeni, jer se stvaraju polagano uz stalne uvjete⁵ i jednoliko u čitavom volumenu, a osim toga za vrijeme od 4, odnosno 6 sati, čime je omogućena izmjena adsorbiranih iona s ionima iz matične otopine⁶.

ZAKLJUČAK

1. Nastojali smo izlučiti argentum-hidroksid, cink-hidroksid i aluminium-hidroksid iz homogenih otopina, koje nastaju hidrolizom uree.
2. Izvedena mjerenja pokazuju, da kritične koncentracije taloženja ne zavise od koncentracija uree, kakve smo mi upotrebili.
3. Koagulacione vrijednosti zavise od načina pripremanja sistema; te vrijednosti su veće, kad sisteme priredimo prije grijanja, pa su u tom slučaju i dobiveni talozi kompaktniji, a njihovi su vizuelni efekti jednaki onima, koje navodi Gorton⁷.
4. Kritična koncentracija taloženja je manja, ako je vrijeme grijanja dulje.
5. Koncentracija vodikovih iona u taložnom području za sva tri sistema leži između $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 9$.

LITERATURA:

1. M. Ferrich, *Glas. Hem. Društva Kraljevine Jugoslav.* 6 (1935) 27.
2. F. Krleža, *Arhiv kem.* 25 (1953) 97.
3. H. H. Willard i J. L. Sheldon, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1163.
4. H. H. Willard i Ning Kang Tang, *I. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 1190.
5. D. Balarew, *Der disperse Bau der festen Systeme*, Dresden i Leipzig 1939., str. 131.
6. B. Težak, *Kolloid Z.* 59 (1932) 158.
7. L. Gordon, *Anal. Chem.* 24 (1952) 459.

ABSTRACT

The Formation of Silver-, Zincum- and Aluminium Hydroxides in Alkaline Medium Obtained by Hydrolysis of Urea.

F. Krleža and B. Težak

Following Willard and his collaborators, who precipitated iron and aluminum from homogeneous solutions obtained by hydrolysis of urea, the authors of the present paper have by a similar treatment tried to prepare silver hydroxide, zincum hydroxide and aluminum hydroxide and to determine the critical concentrations of precipitation for these hydroxides. The factors influencing the values of critical concentrations were also investigated. Three systems were prepared: urea- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and urea- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and urea- AgNO_3 ; the concentrations of urea were chosen to be 0.01 M, 0.05 M and 0.1 M, while the concentration of nitrates were varied from $5 \cdot 10^{-4} N$ to $1 \cdot 10^{-1} N$. The prepared systems were heated at 90°C for 4 and 6 hours respectively; then they were cooled for 1 hour and the turbidity measured by a Pulfrich photometer equipped with Zeiss tyndallometer using a green light filter (Figs 1 and 2). If urea solutions are first heated 4 and 6 hours respectively at 90°C and then mixed with the precipitating component, the turbidities are lower.

These experiments show clearly that the critical nitrate concentrations for hydroxide formation are for all three systems in the neighbourhood of 0.001 N; an important role in this process has the pH-value (which varies from 7 to 9.1), the mode of preparation and the heating time.