

Odjeljivanje kalcija i magnezija od željeza u prisutnosti fosfata

F. Krleža

Fizičko-kemijski institut Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Zagreb*

Primljeno 24. aprila 1953.

Pri odjeljivanju željeza i aluminijskih kovina od zemnoalkalijskih kovina amonijakom dodaje Ferrich¹ ispitivanu otopinu u određenu količinu otopine amonijaka i amonijeva nitrata i tim postupkom dobiva povoljne rezultate. Taj postupak primijenjen je na odjeljivanje barija² i stroncija³ od željeza u prisutnosti fosfata. Mi smo izvršili odjeljivanje kalcija i magnezija od željeza u prisutnosti fosfata i tako dobili općeniti postupak za odjeljivanje zemnoalkalijskih kovina od željeza u prisutnosti fosfata. Odjeljivanje smo izvršili dodavanjem ispitivane otopine kap po kap u 10%-tnu otopinu amonijeva nitrata, kojoj je već prije dodana 10%-tna otopina svježe destiliranog amonijaka, kojega je potrebna količina unaprijed određena pokusnim taloženjem, tako da otopina na koncu reagira sasvim neutralno (pH 6,9-7). Dobiveni rezultati zadovoljavaju.

Kad se odjeljuju zemnoalkalijske kovine od željeza i aluminijskih kovina u prisutnosti fosfata amonijakom, može doći do gubitaka na zemnoalkalijskoj kovini iz tri razloga: (1) zbog taloženja zemnoalkalijske kovine amonijakom; (2) zbog taloženja zemnoalkalijskih kovina u obliku fosfata s fosfatima željeza, odnosno aluminijskih; (3) zbog pojava koprecipitacije. Treba dakle uspostaviti takve uvjete, da se spriječi taloženje zemnoalkalijske kovine ne samo u obliku hidroksida, odnosno karbonata nego i u obliku fosfata, kao i da se spriječi adsorpcija i unutarnja adsorpcija kationa zemnoalkalijskih kovina na nastalim talozima željeznog hidroksida i fosfata. Da bi se pri tim odjeljivanjima dobili zadovoljavajući rezultati, pokušalo se mijenjati uvjete taloženja (aciditet, temperatura, stajanje taloga u matičnoj otopini) ili željezo i aluminijske kovine taložiti pomoću nekog drugog spoja⁴, ili zemnoalkalijske kovine određivati kojim drugim postupkom⁵. Međutim, za praksu je najjednostavnije i najčešće odjeljivanje pomoću amonijaka.

EKSPERIMENTALNI DIO

Uočivši sve ove činjenice nastojalo se naći prikladnu metodu za ovo odjeljivanje. Ferrich¹ je odjeljivanje željeza i aluminijskih kovina od zemnoalkalijskih kovina u odsustvu fosfata vršio tako, da je ispitivanu otopinu ulijevao u unaprijed priređenu otopinu amonijaka i amonijeva nitrata. Time je bilo spriječeno otapanje željeznog hidroksida i gubitak na zemnoalkalijskom elementu zbog znatne koncentracije amonijevih soli.⁶ Posebne prilike nastaju, kad se ta odjeljivanja vrše u prisutnosti fosfata. Tada mora biti koncentracija željeza mnogo veća od koncentracije fosforne kiseline, jer će onda željezo na sebe vezati svu fosfornu kiselinu. Željezni fosfat je

* Eksperimentalni dio izrađen je u Kemijskom zavodu bivšeg Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

teže topljiv od fosfata zemnoalkalijskih kovina, pa će se iz otopine, koja sadržava fosfat-ione, ione željeza i zemnoalkalijskih kovina oboriti željezni fosfat, dok će ioni zemnoalkalijskih kovina ostati u otopini. Tu se, dakle, jedan dio željeza obara u formi fosfata, a jedan dio potrebnom količinom amonijaka (koja se unaprijed odredi) u formi hidroksida. Jasno, da je ovdje potrebna znatno veća količina amonijevih soli, koja snižuje disocijaciju amonijaka, a time i nastajanje taloga zemnoalkalijskih hidroksida, a ujedno i koprecipitaciju iona zemnoalkalijskih kovina na talozima željeznog fosfata i hidroksida. Zbog velike količine amonijevih soli bit će adsorpcioni slojevi složeni od vlastitih i amonijevih iona, zbog čega se ispiranje taloga vrši otopinom amonijeva nitrata.

Na osnovu naprijed izloženog izradili smo za odjeljivanje kalcija i magnezija od željeza u prisutnosti fosfata ovaj postupak:

Odvagne se 9 g amonijeva nitrata i otopi u 80 ml vode te ugrije do vrenja i doda određena količina 10%-tne otopine svježe destiliranog amonijaka. Ta se količina unaprijed odredi pokusnim taloženjem, tako da otopina na koncu reagira neutralno (pH 6,9—7). U vruću otopinu dodaje se kap po kap 25 ml ispitivane otopine uz neprestano miješanje. Nakon taloženja pokrije se otopina, koja reagira neutralno, stakalcem od sata i ostavi stajati 20 minuta kod 60°C. Za vrijeme toga stajanja talogu se doda tri puta po 100 ml 0,5%-tne otopine amonijeva nitrata i dobro promiješa. Nakon toga se filtrira i talog ispere 0,5%-tnom otopinom amonijeva nitrata, a u filtratu se određuje kalcij, odnosno magnezij. Dobiveni rezultati nalaze se u tablici 1. i 2.

TABLICA 1.

Odjeljivanje kalcija od željeza u prisutnosti fosfata

Br.	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO nađeno g	razlika u mg	razlika u ‰
	u z e t o g					
1.	0,1457	0,2020	0,0232	0,1456	—0,1	—0,7
2.	0,1457	0,2020	0,0232	0,1453	—0,4	—2,8
3.	0,1457	0,2020	0,0263	0,1455	—0,2	—1,4
4.	0,1457	0,2020	0,0263	0,1454	—0,3	—2,1
5.	0,0978	0,1009	0,0287	0,0967	—1,1	—11,0

TABLICA 2.

Odjeljivanje magnezija od željeza u prisutnosti fosfata

Br.	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO nađeno g	razlika u mg	razlika u ‰
	u z e t o g					
1.	0,0986	0,1412	0,0204	0,0987	+0,1	+1,01
2.	0,0986	0,1412	0,0232	0,0983	—0,3	—3,04
3.	0,1478	0,2018	0,0232	0,1476	—0,2	—1,24
4.	0,1478	0,1412	0,0232	0,1473	—0,5	—3,4
5.	0,1478	0,1009	0,0273	0,1445	—3,3	—22,3

DISKUSIJA

Iz tablica vidimo, da su rezultati povoljniji, što je veća koncentracija željeza, a manja koncentracija fosfata. U tom slučaju, naime, ne samo da će željezo vezati svu fosforu kiselinu, već je i okluzija iona zemnoalkalijske kovine svedena skoro na nulu.⁷ Ako je koncentracija željeza u odnosu na fosfate premalena, dobivaju se za kalcij i magnezij preniski rezultati. Inače vrijedi taj postupak za razne koncentracije zemnoalkalijske kovine, a njegova točnost zavisi od koncentracije fosfata. Tako, ako je koncentracija fosfata 0,0269 g u 25 ml otopine, mora biti koncentracija željeza najmanje 0,1076 g u 25 ml. Iz navedenih rezultata vidi se, da se postupak može primijeniti i kad se radi s većim količinama željeza. Osim toga rezultati su povoljniji, što je veći omjer željeza prema zemnoalkalijskoj kovini. Ako je fosfata previše, otopina se razrijedi vodom tako, da koncentracija fosfata bude najviše 0,0269 g u 25 ml otopine. Pritom treba paziti, da koncentracija željeza ne padne ispod kritične koncentracije; u tom se slučaju mora dodati toliko željeza, da njegova koncentracija bude najmanje 0,1076 g preračunano na Fe_2O_3 na svakih 0,2069 g fosfata preračunano na P_2O_5 (sve u 25 ml otopine).

Otopina se dodaje kap po kap zato, da talozi nastaju sporije, pa su pravilnije građeni, primarne čestice su veće, a ukupne unutarnje površine manje, i prema tome je i manja adsorpcija.⁸ Ako su te površine velike — a to će biti, ako su primarne čestice malene — mogu se uklopiti znatne količine kationa zemnoalkalijske kovine, koje je nemoguće odstraniti naknadnim ispiranjem.

ZAKLJUČAK

Nastojali smo istaložiti sve željezo u formi fosfata i hidroksida tako, da kalcij, odnosno magnezij ostanu u otopini. Upotrebljavali smo svježije destilirani amonijak, da ne bi došlo do taloženja zemnoalkalijskih karbonata.

Ispitivanu otopinu ulijevali smo kap po kap uz miješanje u unaprijed priređenu otopinu amonijaka i amonijeva nitrata tako, da otopina na koncu taloženja reagira neutralno. U kiseloj, naime, otopini dolazi do nepotpunog taloženja željeza, a u alkalijskoj do gubitaka zemnoalkalijske kovine.

Izvedena odjeljivanja pokazala su, da je potrebno dodavati znatne količine amonijevih soli, koje potiskuju disocijaciju amonijaka, čime se priječi taloženje hidroksida i fosfata zemnoalkalijske kovine. Te znatne koncentracije amonijeva nitrata smanjuju adsorpciju i unutarnju adsorpciju kationa zemnoalkalijske kovine na talozima željeznog fosfata i hidroksida.

Odnos željezo-fosfat, odnosno $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, mora biti najmanje 4 : 1.

LITERATURA

1. M. Ferrich, *Glas. Hem. Društva Kraljevine Jugoslav.* 6 (1935) 27.
2. B. Stojsavljević, *Disertacija*, Zagreb 1938.
3. F. Krleža, *Disertacija*, Zagreb 1942.
4. B. Šolaja, *Zl. anal. Chem.* 80 (1929) 334.
5. Kuang Lu Cheng, T. Kurtz i R. H. Bray, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1640.
6. I. M. Kolthoff i E. B. Sandell, *Anorganska kvantitativna analiza* (prijevod), Zagreb 1951, str. 289.
7. I. M. Kolthoff i E. B. Sandell, loc. cit., str. 111.
8. B. Težak, *Arhiv kem.* 21 (1949) 96.

ABSTRACT

The Separation of Calcium and Magnesium from Iron in the Presence of Phosphates

F. Krleža

An attempt to separate calcium and magnesium from iron in the presence of phosphates by means of ammonium hydroxide is described. The iron is precipitated as phosphate and hydroxide while alkaline earths remain in solution. The procedure consists in adding first the necessary amount (determined previously by trial and error) of freshly distilled ammonium hydroxide to the boiling solution of ammonium nitrate (10%), and then dropwise the solution which has to be analysed. At the end of preparation the pH of the solution should be 6.9—7.0. The solution is covered with a watch glass and left 20 minutes at 60°C. In the meantime 0.5%-solution of ammonium nitrate is added in three portions of 100 ml each and the solution well stirred each time. The precipitate is washed with 0.5%-solution of ammonium nitrate. The alkaline earths are determined in the filtrate.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE, UNIVERSITY OF ZAGREB
CROATIA

Received April 24, 1953.