

THERMOMETRISCHE ANALYSE VON NICKELSINTEROXYD I.

BESTIMMUNG DES EISENGEHALTES

Von

GY. RÁDY, I. SAJÓ* und E. KAISER**

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 1. Dezember 1966)

Vorgelegt von Dr. I. PORUBSKY

Die zur Schnellanalyse von säurelöslichen Silikaten empfohlene thermometrische Methode [1, 2, 3] kann mit Vorteil auch zur Bestimmung der verschiedenen Komponenten von Nickelerzen verwendet werden.

In der thermometrischen Analyse wird die Menge der zu bestimmenden Komponente aus der Änderung der Prüflösungstemperatur berechnet [4]. In der Prüflösung kommt die Temperaturänderung dadurch zustande, daß man die untersuchte Komponente mit einem geeigneten Reagenzmittel reagieren läßt. Auf diese Weise kann die Enthalpieänderung von Neutralisierungs-, Komplexbildungs-, Redox- und katalytischen Reaktionen gemessen werden. Bei entsprechenden Versuchsbedingungen ist die Temperaturänderung der Prüflösung der Konzentration der zu bestimmenden Komponente proportional. Mit Hilfe einer unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Eichkurve erhält man — in Kenntnis der Temperaturänderung in der Lösung — die Menge der betreffenden Komponente.

Durchführung der thermometrischen Messung

Eine Grundbedingung der thermometrischen Analyse besteht darin, daß Prüflösung und Reagenslösung die gleiche Temperatur haben müssen. Um in beiden Lösungen die gleiche Temperatur zu sichern, bedarf es keines Ultrathermostats; es genügt auch ein Dewarsches Gefäß von entsprechender Größe. Die eingefüllte Prüflösung dient im weiteren als Thermostat der Reagenslösung. Letztere wird in eine sog. Tauchpipette gefüllt, die in die Prüflösung hineinreicht. Diese Pipette ist so beschaffen, daß die in ihr befindliche Reagenslösung während der Temperaturregelung mit der Prüflösung nicht zu reagieren vermag, während sie gleichzeitig sichert, daß sich die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lösungen auch dann innerhalb zweier Minuten ausgleicht, wenn der Unterschied zwischen den Ausgangstemperaturen 3° C war.

* Forschungsinstitut für Eisenindustrie.

** Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität Budapest.

Nach dem Temperatúrausgleich läßt man die Reagenzlösung aus der Tauchpipette in die Prüflösung fließen, wobei die Temperaturänderung mit dem Thermistor gemessen wird. Durch entsprechende Shunt-Widerstände kann erreicht werden, daß die Temperaturänderung der prozentuellen Menge der gesuchten Komponente proportional wird, daß also ihre Menge am entsprechend kalibrierten Galvanometer unmittelbar in Prozenten abgelesen werden kann.

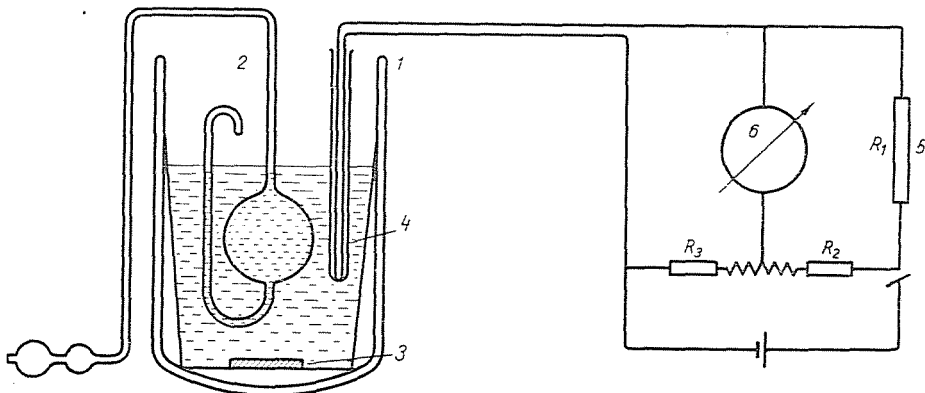


Abb. 1. Apparatur für die thermometrische Messung

Abb. 1 zeigt das Prinzipschema des von uns verwendeten Apparates [5]. Das Gerät besteht aus folgenden Hauptbestandteilen: 1 — Dewarsches Gefäß mit der Prüflösung in einem Kunststoffbecher, 2 — Tauchpipette, die die Reagenzlösung enthält, 3 — Rührwerk, 4 — Thermistor, 5 — Wheatstonebrücke, die zur Kompensierung der Änderung des Thermistorwiderstandes dient, 6 — Galvanometer oder Kompensograph.

In unserem Apparat verwendeten wir einen Thermistor Typ 4 TH 4, dessen Widerstand bei 20°C rund $4\text{ k}\Omega$ betrug. Die Wheatstone-Brücke wurde durch eine Batterie zu $1,5\text{ Volt}$ gespeist, deren Spannung mit einem Potentiometer geregelt wurde. Als Ablesegerät verwendeten wir ein Zeissches Skalen-Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-9} A . Ein Vollausschlag (1000 Skalenteile) entspricht einer Temperaturänderung von rund $0,3^\circ\text{C}$.

Meßtechnik: Verschiedene Mengen der Prüflösung wurden — nach Zugabe der vorgeschriebenen Lösungen — mit dest. Wasser auf $200,0\text{ ml}$ aufgefüllt und in einen Kunststoffbecher gegossen, dieser wurde in das Dewarsche Gefäß gestellt. Das Rührwerk, der Thermistor und die Tauchpipette mit dem Reagenzmittel wurden nun in die Prüflösung getaucht. Nach zwei Minuten, d. h. nach dem Ausgleich der Differenz zwischen den Temperaturen von Prüflösung und Reagenzlösung stellten wir die Galvanometerskala — durch Abgleich der Wheatstone-Brücke — auf einen entsprechenden Wert ein, maßen die Vor-

periode 30 Sekunden lang und ließen dann die Reagenslösung aus der Tauchpipette in die Prüflösung fließen. Im Gefolge der Reaktion änderte sich die Temperatur der Lösung, was durch den schnellen Ausschlag an der Laufskala des Galvanometers angezeigt wurde. Nach dem Abklingen der Reaktion verlangsamt sich dieser Vorgang wieder. Den Galvanometerstand nach der Hauptperiode notierten wir nach 30 Sekunden.

Eisen wird in Nickelerzen nach folgendem Prinzip bestimmt: Die Eisen(III)-Ionen werden mit Hilfe eines entsprechenden Reduktionsmittels zu Eisen(II)-Ionen reduziert, dann mit Ammoniumperoxydisulfat in schwach saurem Medium zu Eisen(III)-Ionen oxydiert. Mit dem beschriebenen Apparat wird diese während der Oxydation auftretende Temperaturänderung gemessen, die dem Eisengehalt der Lösung proportional ist.

Experimenteller Teil

I. Oxydation der Eisen(II)-Ionen mit Ammoniumperoxydisulfat

Zunächst untersuchten wir, welche Wärmeänderung durch Oxydation von 0—20 mg Eisen(II)-Ionen mit Ammoniumperoxydisulfat gemessen werden kann. Hierzu wurden Lösungen mit zunehmendem Gehalt an Eisen(II)-Ionen

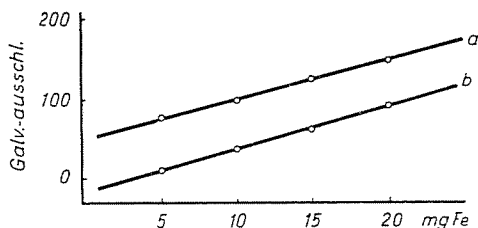


Abb. 2. Oxydation von Eisen(II)-Ionen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. a) direkt, b) in Anwesenheit von Natriumacetat

in Meßkolben zu 200 ml eingefüllt, bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt und vermengt. Dann füllten wir die Lösung in einen Kunststoffbecher um, den wir in den Apparat stellten. In die Tauchpipette zu 5 ml saugten wir 10%ige Ammoniumperoxydisulfatlösung auf, tauchten die Pipette in die Prüflösung und warteten den Temperaturengleich ab. Nach Messung der 30 Sekunden langen Vorperiode entleerten wir das Oxydationsmittel aus der Pipette in die Prüflösung und registrierten nach weiteren 30 Sekunden den Galvanometerausschlag. An Hand der so erhaltenen Ergebnisse trugen wir die Gerade a) der Abb. 2 auf. Die Gerade b) dieser Abbildung ist eine auf ähnliche Weise, jedoch in Gegenwart von 20 ml 20%iger Natriumacetatlösung ermittelte Eichgerade.

Die Ergebnisse zeigen, daß die während der Oxydation eingetretene Wärmeänderung in beiden Fällen der Konzentration der Eisen(II)-Ionen in der Lösung proportional war; die beiden Geraden verlaufen nahezu parallel. Daß sie nicht vollkommen parallel zu einander verlaufen, ist — außer den Meßfehlern — auch dem Umstand zuzuschreiben, daß sich bei der Meßserie a) durch Einwaage der zunehmenden Mengen der Eisen(II)-Lösung auch deren Säurekonzentration, während bei Meßserie b) der pH-Wert der Lösung gleich blieb. Die Abweichung in den Ausgangspunkten der beiden Geraden kann außerdem noch damit erklärt werden, daß in der Lösung im Falle der Geraden

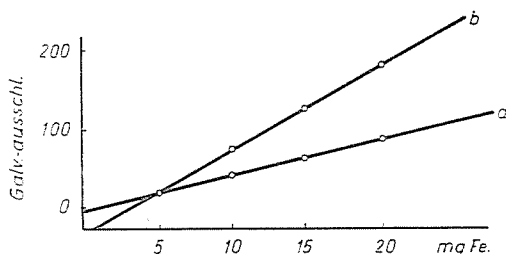


Abb. 3. Oxydation von Eisen(II)-Ionen von zunehmender Konzentration in mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ im gepufferten Medium: a) mit Acetatpuffer (pH = 3,6), b) mit Citratpuffer (pH = 3,7).

b) auch eine gegebene Menge Natriumacetat vorhanden ist, wodurch sich die Verdünnungswärme des zugegebenen Reagens und die Wärmekapazität der Lösung ändern. Die Verschiedenheit der Richtungstangenswerte kann auch durch die Bildung verschiedener Komplexe verursacht werden.

Außerdem untersuchten wir die Oxydation der Eisen(II)-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Im Bereich von pH = 1–4 zeigten die durch die Oxydation verursachten Wärmeänderungen keine wesentlichen Abweichungen. Trotzdem arbeiteten wir bei der Aufnahme der Eichgeraden mit etwa gleichen pH-Werten in Gegenwart einer gegebenen Menge fremder Ionen, um jede meßbare Beeinflussung der Wärmekapazität der Lösung durch geringe Änderungen der Salzkonzentration zu verhindern. Deshalb wurde die Oxydation teils in Anwesenheit eines Acetatpuffers (pH = 3,6), teils eines Citratpuffer (pH = 3,7) vorgenommen. Bei unseren Messungen wogen wir Lösungen mit wachsendem Gehalt an Eisen(II)-Ionen in 200-ml-Meßkolben ein, versetzten sie bei der Meßserie a) mit 25 ml Acetatpuffer (1,5 Teile 0,2 m Natriumacetatlösung + 18,5 Teile 0,2 m Essigsäure), bei der Meßserie b) hingegen mit 25 ml Citratpuffer (Mischung von 2 Teilen 0,2 m Citronensäurelösung + 1 Teil 0,2 m Natriumcitratlösung), füllten die Lösung bis zur Markierung mit Wasser auf, um dann die Oxydation in allen Fällen mit 5 ml 10%iger Ammoniumperoxydisulfatlösung durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

Die Auswertungsgeraden a) und b) verlaufen nicht parallel zueinander. Im Citratmedium ist die Enthalpieänderung während der Oxydation größer als im Acetatmedium. Die Ursache ist darin zu suchen, daß sich in beiden Fällen — gleichzeitig mit der Oxydationsreaktion — auch eine Komplexbildungsreaktion abspielt, wobei im Citratmedium eine größere Wärmemenge frei wird. Da sich jedoch nach unseren späteren Erfahrungen die Reduktion der Eisen(III)-Ionen mit Schwefelwasserstoff in Citratlösung unter den gegebenen Bedingungen schwer durchführen läßt, nahmen wir die weiteren Messungen nur noch im Acetatmedium vor.

Zudem untersuchten wir noch, in welchem Maße die Anwesenheit großer Nickel- und Kobaltmengen die Oxydation der Eisen(II)-Ionen beeinflußt. Wir fanden, daß die Bestimmung von 10 mg Eisen durch die Anwesenheit von 1000 mg Nickel bzw. 800 mg Kobalt überhaupt nicht gestört wird.

II. Die Reduktion der Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen

Die Reduktion der Eisen(III)-Ionen wurde in Acetatmedium mit Natriumsulfidlösung, mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und auch mit festem Kaliumchlorostannit durchgeführt. Von diesen Reagenzien eignet sich nach unseren Erfahrungen die Natriumsulfid- (bzw. Polysulfid-) Lösung zur Reduktion der Eisen(III)-Ionen sehr gut. Trotzdem mußten wir in diesem Falle von seiner Anwendung Abstand nehmen, weil die entsprechenden Metallionen bei Zugabe des Reagens in Anwesenheit von Nickel- bzw. Kobaltionen abgeschieden wurden. Das Kaliumchlorostannit entsprach deshalb nicht, weil es in kalter, schwach saurer Lösung nur langsam reduziert. Am besten entsprach die wäßrige Schwefelwasserstofflösung, deren Überschuß nach der Reduktion durch Zugabe von gesättigtem Quecksilber(II)-chlorid als Quecksilber(II)sulfid gebunden wurde.

III. Bestimmung von Eisen(III)-Ionen

Benutzte Reagenzien:

Mit Schwefelsäure angesäuerte Stammlösung mit Eisen(III)-Ionen, Konzentration: ca. 1 mg Fe/ml.

Pufferlösung: 7,5 ml 0,2 m Natriumacetatlösung + 92,5 ml 0,2 m Essigsäurelösung.

Wäßriger Schwefelwasserstoff, gesättigt.

Quecksilber(II)chloridlösung, kalt gesättigt.

10%ige Ammoniumperoxydisulfatlösung, frisch zubereitet.

Verfahren: Aliquote Mengen der Prüflösung, die 5—20 mg Eisen enthalten, werden in 200-ml-Meßkolben eingewogen, mit 25 ml Acetatpufferlösung und 50 ml gesättigtem wäßrigem Schwefelwasserstoff versetzt und bis zur

Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Temperatur der Lösung wird so eingestellt, daß sie bis auf eine Abweichung von $\pm 1^\circ \text{C}$ mit der Umgebungstemperatur übereinstimmt. Nach 5 Minuten werden dieser Lösung, nachdem sie in einen Kunststoffbecher gegossen wurde, 25 ml Quecksilber(II)chloridlösung zugegeben, worauf der Becher in das Dewarsche Gefäß gestellt wird. In diese Lösung wird der Thermistor und die 5-ml-Tauchpipette mit der 10%igen Ammoniumperoxydisulfatlösung getaucht. Nach Anlassen des magnetischen Rührwerkes wird das Gerät auf Messung umgeschaltet. Dabei ist abzuwarten, bis sich die Temperaturen der Lösungen ausgeglichen haben. Dies ist dann der Fall, wenn

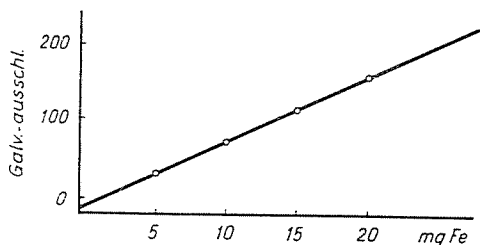


Abb. 4. Eichgerade zur thermometrischen Bestimmung von Eisen(III)-Ionen

der Galvanometerzeiger binnen 30 Sekunden höchstens um 4—8 Skalenteilungen ausschlägt. Nun mißt man die Vorperiode, d. h. man registriert den Galvanometerausschlag 30 Sekunden lang. Dann drückt man das Reagens — mit Hilfe eines Gummiballs — aus der Tauchpipette sofort in die Prüflösung, liest nach 30 Sekunden den Galvanometerstand ab und mißt so die Enthalpieänderung während der Hauptperiode. Von dem in dieser beobachteten Galvanometerausschlag subtrahiert man — unter Beachtung des Vorzeichens — den in der Vorperiode gemessenen Skalenausschlag. Im Besitze dieser Angabe liest man nun von der Eichgerade den ihr entsprechenden Eisengehalt ab.

Die Eichgerade wird unter Anwendung der Eisen(III)-Lösung bekannter Konzentration auf die beschriebene Weise aufgenommen (Abb. 4).

Bei der Untersuchung von Nickelerzen und Metallnickel wird die Bestimmung in der nach Lösung und Erschließung des Musters zubereiteten Stammlösung durchgeführt. Die schwerlöslichen Nickelerzkonzentrate und verschiedenen Nickelsinteroxydproben gingen leichter in Lösung, wenn die Einwaage (2000 mg) zuerst im Rose-Tiegel unter Wasserstoffstrom erhitzt wurde. Das Auflösen erfolgte in einem Becherglas aus Kunststoff in 10 ml Fluorwasserstoff und in ratenweise zugegebenen 20 ml konz. Salpetersäure. Dann wurden noch 30 ml konz. Salzsäure zugesetzt, kalt stehen gelassen, dann im Wasserbad erwärmt. Schließlich wurde die Lösung eingedampft. Nach der Filtration wurde der unlösliche Rückstand nach dem Freiburger Verfahren aufgeschlossen. Von der Stammlösung wurden 200—250 ml zubereitet, von der wir zu einer Bestimmung — bei einem Eisengehalt von ca. 0,5% — jeweils 100,0 ml verbrauchten.

Die Reproduzierbarkeit der Eisenbestimmung läßt sich aus den Angaben der Tabelle I beurteilen. Tabelle II enthält den teils durch gravimetrische [6], teils durch thermometrische Messung bestimmten Eisengehalt von Rohstoffen verschiedener Typen.

*

Tabelle I

Einwaage Fe (III) mg	Einwaage sonstiger Ionen		Gefunden FeIII mg	Abweichung %
	Co mg	NiII mg		
10,0	—	—	10,0	0
	—	—	9,9	-1
	—	—	10,2	+2
	—	—	10,2	+2
	—	—	10,0	0
	—	—	10,4	+4
	—	—	9,7	-3
	14	200	10,4	+4
	14	200	9,6	-4
	14	200	9,9	-1
	14	200	9,6	-4
	14	200	10,1	+1

Tabelle II

Erzprobe aus	Fe %	
	gravimetrisch	thermometrisch
Kuba	0,48	0,42
Kanada	0,40	0,42
Sowjetunion	0,58	0,60

Die Arbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest durchgeführt. An dieser Stelle möchten wir dem Leiter des Lehrstuhls, Herrn Prof. L. Erdey, der unsere Arbeit mit Ratschlägen unterstützte und aufmerksam verfolgte, unseren Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Unter geeigneten Umständen ist die bei der Oxidation von Eisen (II)ionen auftretende Temperaturänderung der Eisenkonzentration der Lösung proportional, durch Messung der Temperaturänderung erhält man mit Hilfe einer mit EisenstammLösung aufgenommenen Eichkurve der Eisengehalt. Die Methode wurde bei der Analyse von Nickelerzen erfolgreich angewandt.

Literatur

1. SAJÓ, I.: Kohászati Lapok. 7, 287 (1957).
2. SAJÓ, I.—ÚJVÁRY, J.: Z. f. Anal. Chem., **202**, 177 (1964).
3. SAJÓ, I.—SIPOS, A.: Z. f. Anal. Chem.: **222**, 23 (1966)
4. SAJÓ, I.: Proceedings of the Analytical Chemical Conference, Budapest, Vol. III, 455 (1966).
5. SIPOS, A.—SAJÓ, I.: Proceedings of the Analytical Chemical Conference, Vol. III. 455 (1966).
6. ERDEY, L.: Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse II. 360, Akad. Kiadó, Budapest (1960).

Dr. György RÁDY	}	Budapest, XI., Gellért tér 4. Ungarn
Emilia KAISER		
Dr. István SAJÓ		