

# THERMOMETRISCHE ANALYSE VON NICKELSINTEROXYD, II.

BESTIMMUNG DES NICKEL- UND KOBALTGEHALTES

Von

GY. RÁDY, E. KAISER\* und O. GIMESI\*

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 1. Dezember 1966)

Vorgelegt von Dr. I. PORUBSZKY

In einer vorgehenden Mitteilung berichteten wir über die thermometrische Bestimmung des Eisengehaltes von Nickelsinteroxyd [1]. Die Methode eignet sich auch zur gemeinsamen Bestimmung des Nickel- und Kobaltgehaltes von Reinnickel und Nickeloxyd, wenn Nickel (und Kobalt) in alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid versetzt werden. Das Verfahren fußt auf der Messung der Bildungswärme des zustande kommenden Komplexes, da unter geeigneten Umständen die mit einem Widerstandsthermometer gemessene Temperaturänderung der Konzentration der erwähnten Stoffe proportional ist.

## Experimenteller Teil

Die Messungen erfolgten in dem schon beschriebenen Sajoschen Apparat [1].

### *Nickelbestimmung*

Der Hexacyanonickel(II)-Komplex entsteht in alkalischer Lösung; um das Abscheiden von Nickelhydroxyd zu verhindern und eine genügend hohe Salzkonzentration zu erhalten, wird der Lösung Kaliumnatriumtartarat zugesetzt. In der Lösung muß nämlich die Salzkonzentration so hoch sein, daß Änderungen der Konzentration der zu prüfenden Probe die Wärmekapazität der Lösung nicht beeinträchtigen.

Benötigte Lösungen:

Schwach schwefelsaure Nickelstammlösung mit etwa 10 mg Ni/ml.

20%ige Kalium-Natrium-Tartaratlösung

10%ige Natriumhydroxydlösung

50%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung, bereitet durch Auflösen von 500 g KCN in einem Gemisch von 100 ml 30%iger NaOH-Lösung und 400 ml Wasser.

Verfahren: Von der Stammlösung wurden fallweise unterschiedliche Mengen mit Ni-Gehalten zwischen 10 und 150 mg in einen 200 ml Meßkolben ein-

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

gewogen, mit 25 ml 20%iger Kaliumnatriumtartaratlösung und 50 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Temperatur des Kolbens soll mit einer Höchstabweichung von  $\pm 1^\circ \text{C}$  der Zimmertemperatur entsprechen. Dann füllt man die Lösung in das Kunststoffbecherglas des Apparates und stellt dieses ins Dewarsche Gefäß. Die Tauchpipette füllt man mit der Kaliumcyanidlösung, wobei man sie, wenn nötig, mit Wasser abspült, trocken wischt und in die Prüflösung eintaucht. Sodann werden auch das Rührwerk und das Widerstandshermometer in die Lösung gestellt. Nachdem man das Rührwerk angelassen hat, schaltet man den Apparat auf

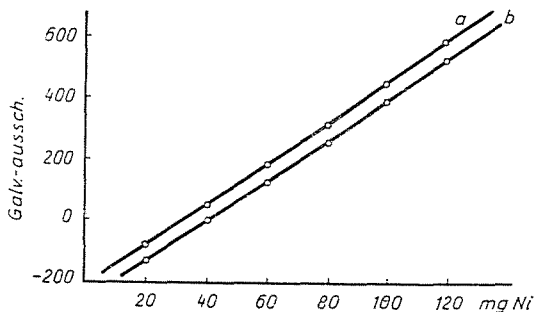


Abb. 1. Eichkurve zur Bestimmung von Nickel mit Kaliumcyanid. a) bei pH  $\sim 13,5$ ; b) bei pH  $\sim 10$ .

Messung um. Nun muß abgewartet werden, bis sich die Temperaturen der Lösungen ausgleichen. Dies ist erreicht, wenn der Galvanometerausgang je 30 Sekunden höchstens 4—8 Teilungen betrug. Dann wird die Vorperiode gemessen und der Galvanometerausgang gemessen. Mit dem Gummiball drückt man hierauf das Kaliumcyanidreagens sofort in die Lösung und liest nach 30 Sekunden erneut den Galvanometerstand ab (Hauptperiode). Vom Galvanometerausgang in der Hauptperiode ist derjenige der Vorperiode vorzeichengerecht zu subtrahieren. Der so ermittelte, der Wärmeänderung proportionale Skalenausgang wird in Funktion des Nickelgehalts aufgetragen (Gerade a in Abb. 1). Die Gerade b wurde anhand der Ergebnisse einer ähnlichen Meßreihe aufgetragen, bei der jedoch die Lösung nicht mit 50 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung versetzt, sondern von dieser nur so lange zugesetzt wurde, bis der Thymolphthalein-Indikator eben umschlug. Der pH-Wert der Meßserie a lag um pH = 13,5, derjenige der Serie b um pH = 10. Wie ersichtlich, ergaben die Messungen bei den beiden pH-Werten nur unwesentliche Abweichungen. Im weiteren wurde in Lösungen mit höheren pH-Werten gearbeitet. Die Abb. 1 zeigt auch, daß die thermometrische Nickelbestimmung bei Nickelgehalten zwischen 10 und 150 mg befriedigende Ergebnisse liefert (Tabelle 1 und 2). Unter den gegebenen Umständen reagieren auch Eisen(II)ionen mit Kaliumcyanid, Eisen(III)ionen stören hingegen in tartarathaltiger Lösung die Nickelbestimmung nicht.

Tabelle 1

Eingewogen	Ion	mg	Gefunden mg	Abweichung %
Ni	Co	Fe	Als Ni dargestellt	
94,8	—	—	95,0	+0,22
94,8	—	—	95,7	+0,95
94,8	—	—	94,6	-0,22
94,8	—	—	95,2	+0,42
94,8	—	—	94,0	-0,84
94,8	9,5	—	105,0	+0,67
94,8	47,5	—	141,0	-0,91
94,8	9,5	10	103,8	-0,48
94,8	9,5	10	104,0	-0,29

Tabelle 2

Probe	Ni%	Co%	Ni% (+Co) thermometrisch
	gravimetrisch		
Sinteroxyd aus Kanada	76,2	1,0	77,0
Sinteroxyd aus Kuba Nr. 34	86,85	0,92	87,5
Sinteroxyd aus Kuba Nr. 42	90,08	0,47	90,6
Sinteroxyd aus Kuba Nr. 45	91,02	0,48	91,3

### Kobaltbestimmung

Nickelerze, Nickelsinteroxyd, metallisches Nickel enthalten stets auch Kobalt, u. zw. im allgemeinen in Mengen von 0,5—1%. Es wurde deshalb geprüft, welche Wärmeänderung bei Reaktionen von Kobaltionen mit Kaliumcyanid auftritt. Bei dieser Meßserie vorführen wir der soeben beschriebenen, doch benützten wir hier eine Kobaltstammlösung von 10 mg Co/ml. Die der Wärmeänderung entsprechenden Galvanometerskalenwerte sind in Funktion der Kobaltmenge in Abb. 2 aufgetragen (Kurve *b*). Die Kurve *a* zeigt vergleichsweise die entsprechende Kurve für die nickelhaltige Lösung. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, läßt sich durch Messung der Bildungswärme des Hexacyanokobalt(II)komplexes auch Kobalt bestimmen. Die Richtungstangens der zwei Geraden weichen voneinander kaum ab. Man begeht folglich keinen großen Fehler, wenn man bei Nickelbestimmungen in Gegenwart sehr geringer Kobaltmengen keine Rücksicht auf das Kobalt nimmt und die ganze Wärmeänderung in Nickel ausdrückt. Meist ist ja ohnehin die Summe von Nickel und Kobalt interessant, und außerdem kann man bei bekanntem Kobaltgehalt den reinen Nickelgehalt ohne größeren Fehler durch einfache Subtraktion errechnen.

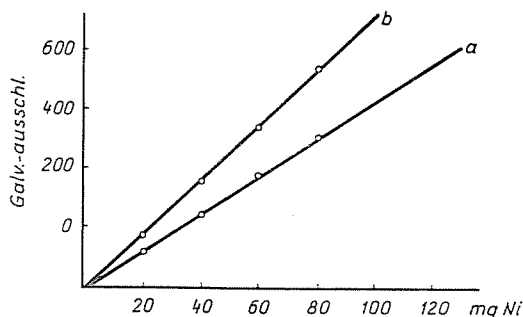


Abb. 2. Die Bestimmung a) von Nickel, b) von Kobalt mit Kaliumcyanid

### Nickelbestimmung in Gegenwart von Kobalt

Wie aus obigen Darlegungen hervorgeht, reagieren in tartaratartiger Lösung die Kobaltionen mit dem Kaliumcyanid in gleicher Weise wie die Nickelionen, es können also nur beide gemeinsam bestimmt werden. Wir versuchten eine Methode zu finden, die die selektive Bestimmung dieser Ionen gestattet.

Nach den Versuchsergebnissen tritt bei der Nickel-Dimethylglyoxim-Reaktion weder in essigsaurer noch in ammoniakalischer Lösung ein meßbarer Wärmeeffekt auf. Es ist weiterhin bekannt, daß Kobaltionen mit Dimethylglyoxim unter Bildung eines wasserlöslichen braunen Komplexes ebenfalls reagieren. Diese Komplexverbindung ist sehr stabil. Während Kaliumcyanid den Nickeldimethylglyoximniederschlag unter Bildung von Kaliumtetracyanonickel(II) glatt auflöst, bleibt der Kobaltkomplex unverändert, d. h. es läßt sich kein Wärmeeffekt wahrnehmen. Wir versuchten deshalb, Nickel in Gegenwart von Kobalt zu bestimmen, indem wir zunächst eine ausreichende Menge von Dimethylglyoxim und erst danach Kaliumcyanid zusetzten.

Unterschiedlich große Mengen von a) Nickel-, b) Kobaltionen wurden in 200-ml-Meßkolben eingewogen, worauf in beiden Meßserien mit 25 ml 20%iger Kaliumnatriumtartaratlösung und mit 50 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung versetzt und mit Wasser aufgefüllt wurde. Dann wurde die Flüssigkeit in den Kunststoffbecher des Apparates gegossen, mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung versetzt. Nachdem sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hatte, wurden 5 ml Kaliumcyanidlösung zugegeben. In Abb. 3 ist der Zusammenhang zwischen Nickelgehalt und Skalenwertänderung dargestellt, und zwar Kurve a für Bestimmungen mit 20 ml, Kurve b für solche mit 50 ml Dimethylglyoximlösung. Wie ersichtlich, ist die Wärmewirkung in Gegenwart von Dimethylglyoxim erheblich niedriger als in seiner Abwesenheit, u. zw. ist sie um so geringer, je mehr Dimethylglyoximlösung zugesetzt wird.

In Gegenwart von 50 ml Dimethylglyoximlösung zeigen geringe Kobaltmengen überhaupt keine Wirkung, wie dies die Meßwerte gemäß Abb. 4 erken-

nen läßt. Mit wachsenden Kobaltmengen genügt das Dimethylglyoxim über einen Grenzwert hinaus nicht mehr, den Kobalt im Komplex zu halten, und es entsteht der Hexacyanokobalt(II)komplex, dessen Wärmewirkung, wie die Abbildung zeigt, gut wahrnehmbar ist.

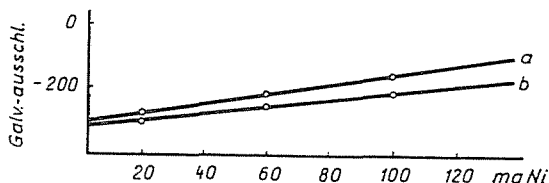


Abb. 3. Reaktion von Ni-Ionen mit Kaliumcyanid in Gegenwart a) von 20 ml 1%iger Dimethylglyoxim-Lsg, b) von 50 ml 1%iger Dimethylglyoxim-Lsg.

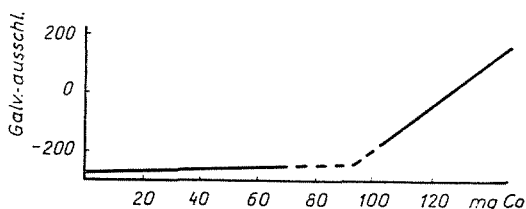


Abb. 4. Reaktion von Kobalt-Ionen mit Kaliumcyanid in Gegenwart von 50 ml 1%iger Dimethylglyoxim-Lsg.

Nickel läßt sich folglich in Gegenwart von Dimethylglyoxim selektiv nur dann bestimmen, wenn wenig Kobalt zugegen ist. Die Empfindlichkeit der Methode und damit auch ihre Genauigkeit ist jedoch erheblich geringer als ohne Dimethylglyoxim. Zur Bestimmung des Nickelgehalts von Nickelsinteroxyd ist sie unserer Meinung nach zu wenig genau. Hier interessiert uns aber meist ohnehin nur die Summe des Nickel- und Kobaltgehalts.

### Zusammenfassung

Nickel kann durch Messung der Bildungswärme des Hexacyanonickel(II)komplexes thermometrisch bestimmt werden. Hierbei wird der Kobalt mitbestimmt. Sofern der Lösung vor Zusatz von Kaliumcyanid Dimethylglyoxim zugeführt wird, ist die Nickelbestimmung selektiv, jedoch erheblich weniger empfindlich.

### Literatur

1. RÁDY, G.—SAJÓ, I.—KAISER, E.: Periodica Polytechnica Ch., **II**, 103 (1967).
2. SIPOS, B.—SAJÓ, I.: Proceedings of the Analytical Chemical Conference, Budapest, Vol. III, 455 (1966).

Dr. György RÁDY

Emilia KAISER

Dr. Ottó GIMESI

Budapest, XI, Gellért tér 4. Ungarn