

TRENNUNG DES STRONTIUMS VON EISEN. KOMPLEXOMETRISCHE UND PERMANGANOMETRISCHE BESTIMMUNG DES STRONTIUMS IN STRONTIUM-FERRITEN

Von

Zs. VETÉSSY, S. VERES und L. J. CSÁNYI

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Attila József Universität,
Szeged, Ungarn

(Eingegangen am 12. Febr. 1980)

Zur Bestimmung von Strontium in Strontium-Ferriten schlagen die Verfasser zur Trennung des Strontiums von Eisen nach dem saueren Aufschluss der Probe die folgenden Methoden vor: Fällung des Strontiums mit *a)* Oxalsäure, oder *b)* Salpetersäure; bzw. *c)* Fällung der Eisen(III)-Ionen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus homogenem Medium bei kontrolliertem pH. Zur Bestimmung von Strontium wird bei Trennung *a)* eine permanganometrische, bei Trennung *b)* und *c)* Substitutions-titration mit Hilfe von ZnY^{2-} und ADTE neben Eriochrom-Schwarz-T-Indikator empfohlen.

Die Zusammensetzung von Strontium-Ferriten — angewandt als Magnetausgangsstoff — ist in allgemeinem nicht stöchiometrisch, das Verhältnis des Eisens zu Strontium beträgt cca. 10:1. Der verhältnismässig grosse Eisengehalt erschwert die Bestimmung von Strontium. Wegen störenden Wirkungen muss man die Komponenten von einander trennen oder das Eisen maskieren. Unseres Wissens ist eine entsprechende Methode zur Analyse von Strontium-Ferriten in der Literatur nicht zu finden.

Zur Entfernung des Eisens konnte im allgemeinen die Fällung mit Ammoniumhydroxyd angewandt werden [1]. In Anwesenheit von Strontium kann aber weder diese, noch die Fällung mit Hilfe von Sulfiden durchgeführt werden, da beide eine wesentliche Mitfällung von Strontium verursachen. In solchen Fällen kann quantitative Trennung nur durch wiederholte Auflösung und Ausfällung erzielt werden. Zur Entfernung bzw. Maskierung des Eisens in Strontium-Ferrit erwiesen sich folgende Methoden als geeignet:

a) nach der Lösung der Probe in Salzsäure wird Eisen oxydiert und Fe(III)-Ionen werden bei entsprechendem pH in einen Trisoxalato-Eisen(III)-Komplex umgewandelt, das Strontium wird inzwischen als Oxalat präzipitiert. Dieser Niederschlag wird dann filtriert, ausgewaschen und dann sein Oxalatgehalt permanganometrisch bestimmt.

b) Die störenden Eisen(III)-Ionen werden aus homogenem Medium in Form von Eisen(III)-Hydroxyden niedergeschlagen und der Strontiumgehalt wird komplexometrisch bestimmt.

c) Nach Lösung der Probe wird das Strontium in Form von Nitrat abgetrennt [1] und dessen Strontiumgehalt komplexometrisch gemessen.

Permanganometrische Bestimmung von Strontium

Prinzip der Methode: Eine Strontium-Ferrit-Probe wird in Salzsäure gelöst und Eisen(II) durch Salpetersäure zu Eisen(III) oxydiert. Aus dieser Lösung wird das Strontium durch Zugabe von Ammonium-Hydrogen-Oxalat-Reagenz präzipitiert, während das Eisen in Form von Trisoxalato-Eisen(III)-Komplexionen in der Lösung bleibt. Der Niederschlag wird durch Papier filtriert, dann die mit Strontium-Oxalat gesättigte Lösung sorgfältig ausgewaschen und nach der Auflösung in Säure der Oxalatgehalt permanganometrisch bestimmt.

Reagentien:

1 : 1 Salzsäure

Konzentrierte Salpetersäure (D 1,4)

0,7 M Ammonium-Hydrogen-Oxalat-Lösung: 44,4 g Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 49,75 g $(\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 1 dm³ Wasser

3 M Natriumazetat-Lösung: 408,3 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 1 dm³ Wasser

gesättigte Strontium-Oxalat-Lösung: frisch ausgefälltes Strontiumoxalat wird mit Wasser gründlich ausgewaschen und das reine Präzipitat in Wasser stundenlang kräftig gerührt oder geschüttelt.

Vorschrift: cca. 1 g der entsprechend pulverisierten Strontium-Ferrit-Probe wird an der analytischen Waage gewogen und in 100 cm³ 1 : 1 Salzsäure in einem 250 cm³ Becherglas unter vorsichtiger Erhitzung aufgelöst. Das Becherglas sei während des Erhitzens mit einem Uhrglas zugedeckt. Nach der Auflösung wird das Volum auf einige cm³ eingengt und dann das Eisen(II) durch wiederholte Zugabe (dreimal 3 cm³) von konzentrierter Salpetersäure zu Eisen (III) oxydiert. Nach der Zugabe von Salpetersäure wird die Lösung eingetrocknet, um die letzten Spuren der Salpetersäure zu entfernen. (Die dauerhafte Erhitzung des trockenen Rückstandes muss vermieden werden, da diese die Auflösung des festen Materials erschwert!) Der trockene Rückstand wird mit 3 cm³ 1 : 1 Salzsäure befeuchtet und in 60 cm³ destilliertes Wasser aufgenommen. Die gewonnene klare Lösung wird auf die Heizplatte gestellt und mit einem aus dünner Metallfolie gebogenen Zylinder (der etwas höher als das Becherglas ist) umgeben um sie vor dem direkten Licht zu schützen. Nachher werden der heißen Lösung 40 cm³ 0,7 M Ammonium-Hydrogen-Oxalat-Reagenz hinzugesetzt, worauf die Lösung ins Hellgrüne umschlägt, und bis zum Kochen erhitzt. Während des Kochens werden 10 cm³ 3 M Natriumazetat hinzugegeben. Die trübe Lösung wird nachher wenigstens 4 Stunden (lieber aber eine Nacht) stehen gelassen. Nach der Wartezeit wird das Präzipitat auf quantitativem Filterpapier gesammelt und fünfmal mit je 10 cm³ gesättigter Strontiumoxalatlösung sorgfältig ausgewaschen und mittels Durchsaugen von Luft getrocknet. Der Niederschlag wird nachher mit dem Filterpapier zusammen in ein reines Becherglas überführt und von 10 cm³ 1 M Salzsäure und cca. 80 cm³ destilliertem Wasser unter Erwärmen aufgelöst. Die heiße (wenigstens 90°) Lösung wird mit 0,1 N Permanganat titriert. 1,00 cm³ 0,1 N Kaliumpermanganat misst 4,381 mg Strontium.

Bemerkungen: Im Interesse der glatten Titration ist es zweckmässig, der noch ungerührten Lösung einige Tropfen Permanganat-Messlösung hinzusetzen und zu warten, bis deren Farbe vollkommen verschwindet. Dies bedarf einige Sekunden und

Tabelle I

Permanganometrische Bestimmung des Strontiums in künstlichen Kontrollproben im Verhältnis Sr:Fe=1:10

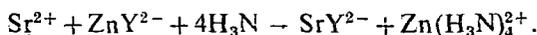
Einwage Sr	Gefunden mg	Abweichung mg	Abweichung %
26,92	26,67	-0,25	-0,92
26,92	26,67	-0,25	-0,92
32,87	32,09	-0,78	-2,37
32,87	32,18	-0,69	-2,10
41,08	41,23	+0,15	+0,36
41,08	41,65	+0,57	+1,39
41,08	42,02	+0,94	+2,30
44,21	45,02	+0,82	+1,83
44,21	44,70	+0,49	+1,10
44,21	43,87	-0,34	-0,77
49,30	48,53	-0,77	-1,56
65,73	64,55	-1,18	-1,80
65,73	65,43	-0,30	-0,46
65,73	65,34	-0,39	-0,60
82,17	83,58	+1,41	+1,72
82,17	81,18	-0,99	-1,20
106,82	106,20	-0,62	-0,58
106,82	105,97	-0,85	-0,80
139,86	140,60	+0,75	+0,54
139,86	140,83	+0,98	+0,70
(von Mittelwert)			
43,70	44,31	-0,11	
43,70	43,98	-0,34	
43,70	44,45	+0,13	
43,70	44,68	+0,36	
43,70	44,21	-0,11	
43,70	44,07	-0,25	
43,70	44,61	+0,29	
Mittelwert:	44,316		
Standardabweichung:		0,268 mg	
Variationskoeffizient:		0,61 % rel.	

nachher kann die Titration leicht durchgeführt werden. Unter diesen Versuchsverhältnissen verbraucht das Filterpapier keine Messlösung. Es sei auch darauf aufmerksam gemacht, dass der Tris-Oxalato-Eisen(III)-Komplex lichtempfindlich ist und dass ein Teil des Eisens bei Bestrahlung mit direktem oder bei gesträumtem Licht reduziert wird. Das gebildete Eisen(II)-Oxalat scheidet sich gleichzeitig mit dem Strontiumoxalat ab, was zu einem positiven Fehler führt. Um diese Störung zu vermeiden ist die verhältnismässig schnelle Erhitzung der Lösung wünschenswert. Ausserdem hilft auch die schnelle Zugabe des Natriumazetats, da die Geschwindigkeit der Photoreduktion des Eisen(III)-Oxalats mit der Erhöhung des pH erniedrigt wird.

Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass bei Erhöhung des pH der Lösung über 6 sich die Zusammensetzung des Niederschlages verändert was ebenfalls einen positiven Fehler verursacht. Aus Tabelle I ist es ersichtlich, dass 10—50 mg Strontium/Probe durchschnittlich mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ zu bestimmen ist.

Komplexometrische Bestimmung von Strontium

Im Falle von $\text{pH} \geq 10$ bildet Strontium mit ÄDTE einen ziemlich stabilen Komplex ($\log K = 8,8$), es steht aber kein entsprechender Indikator zur Verfügung, mit dem der Endpunkt der Titration mit ausreichender Genauigkeit angezeigt würde. Deshalb muss die Substitutionsmethode angewandt werden [2]. Dazu wird der Lösung Zn-ÄDTE-Komplex (ZnY^{2-} , $\log K = 16,5$) zugegeben, wenn sich die folgende Reaktion in der Anwesenheit von Ammoniak als Hilfskomplex-Bildner abspielt:



Das erhaltene Tetraamino-Zinkat kann mit ÄDTE neben Eriochrom-Schwarz-T (E-T) Metallindikator gut titriert werden. Die Menge der Verdrängungsreaktion hängt von den Konzentrationen von ZnY^{2-} und Ammoniak, sowie von dem pH der Lösung ab. Die Farbänderung des E-T ist ebenfalls von dem pH und der Konzentration des Ammoniak abhängig. Bei grösseren Ammoniumkonzentrationen ist der Endpunkt verzögert und ein negativer Fehler tritt auf. Am günstigsten ist es wenn die Lösung cca. 0,5 mM Strontium und 0,5 M Ammoniak enthält, und man bei pH 10—11 titriert. Eisenionen stören die ÄDTE-Titration in beiden Oxydationsstufen. Die störende Wirkung kann auf zwei Wegen beseitigt werden:

A) Selektive Entfernung des Eisens durch Fällung aus homogenem Medium

Wie früher erwähnt, führt die Entfernung des Eisens vom Strontium durch Fällung mit Ammoniak in Form von Eisen(III)-Hydroxyd zu einem Strontiumverlust, da sich auch Strontiumhydroxyd bei grösserem pH bildet und mit Eisen(III)-Hydroxyd mitfällt. Ein Strontiumverlust ergibt sich auch, weil das angewandte Ammoniak etwas Carbonat enthält, was zur Bildung von Strontiumcarbonat ($L_{\text{SrCO}_3} = 2,0 \cdot 10^{-10}$) führt. Gemäss unseren Erfahrungen ist die Entfernung der Eisen(III)-Ionen in Form von Hydroxyd selektiv durchführbar wenn man dafür sorgt, dass das pH der Lösung 6 nie übersteigt, und wenn das Fällungsmittel selbst in der Lösung hergestellt wird, um die Möglichkeit der Carbonatbildung zu vermeiden. Diese Forderungen können durch Anwendung von Hexamethylen-Tetramin erfüllt werden. Mit Hilfe dieses Reagenz kann der günstige pH 5,4 einfach eingestellt werden, wobei während der Hydrolyse Ammoniak entsteht. Während der Hydrolyse entsteht auch noch Formaldehyd, das aber in kleinerer Menge die komplexometrische Bestimmung von Strontium nicht stört.

Prinzip der Methode: Die Probe wird in 1:1 Salzsäure aufgelöst, Eisen(II) wird mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und nachher das Eisen(III) aus homogenem Medium durch Hexamethylen-Tetramin als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selektiv entfernt. Der Strontiumgehalt des Filtrats wird neben E-T komplexometrisch bestimmt.

Reagentien:

1:1 Salzsäure

Konzentrierte Salpetersäure (D 1,40)

0,1 M ZnY^{2-} Lösung: 37,21 g $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ und 13,70 g $ZnCl_2$ (minimaler Zn^{2+} -Überschuss) werden separat in je 300 cm³ destilliertem Wasser aufgelöst, dann die Lösung in einem Messkolben vermengt und nach Zugabe von einer 8 g NaOH enthaltenden Lösung auf 1 dm³ ergänzt.

p.a. Hexamethylen-Tetramin

Pufferlösung: 5,30 g H_4NCl und 400 cm³ 25%-es Ammoniumhydroxyd (D 0,91) werden in 1 dm³ Wasser gelöst. Zu den einzelnen Titrationen werden 10 cm³ Lösung verwendet.

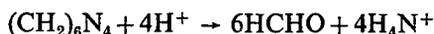
0,01 M ÄDTE-Messlösung: 3,722 g $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ auf 1 dm³

E-T Indikator-Gemisch: die Farbe wird mit KNO_3 Pulver abgerieben (im Verhältnis 1:200)

Vorschrift: ungefähr 1 g wird aus der Probe auf der analytischen Waage abgewogen und in einem 250 cm³-Becherglas von hohen Form in 100 cm³ 1:1 Salzsäure unter langsamen Erhitzen gelöst. Der Becher ist mit einem Uhrglas zugedeckt. Nach der Auflösung wird das Volum auf 3—4 cm³ eingengt und dann Eisen(II) mit konzentrierter Salpetersäure (dreimal 3 cm³) oxydiert. Nach der letzten Zugabe der Salpetersäure wird die Lösung bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe erhitzt. Nach der Beendigung der Oxydation wird die Lösung mit den ausgeschiedenen Festen Stoffen zusammen in einen Messkolben von 500 cm³ überführt und mit Wasser bis zur Hälfte ergänzt. Dann wird die Lösung bis zum Sieden erhitzt und 20 g Hexamethylen-Tetramin (gelöst in 50—60 cm³ Wasser) hinzugegeben. Im Interesse der vollständigen Ausscheidung des Eisen(III)-Hydroxyds wird die Lösung noch einige Minuten erwärmt. Nachher wird der Messkolben auf Raumtemperatur gekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Ein Anteil wird durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas filtriert. Es empfiehlt sich die ersten Kubikzentimeter des Filtrats wegzuerwerfen, um die durch Adsorption verursachte Konzentrationsänderung zu vermeiden.

Bestimmung von Strontium: 15—20 cm³ 0,1 M ZnY^{2-} -Lösung wird in ein Titriergefäß pipettiert, 10 cm³ Pufferlösung hinzugegeben und mit Wasser auf 50 cm³ ergänzt. Nachher wird cca. 0,2 g E-T Indikator-Gemisch zugegeben und mit einer 0,01 M ÄDTE-Lösung bis zum Eintritt der blauen Farbe titriert. Dieser vortitrierten Lösung werden 50 cm³ des zu bestimmenden Filtrats zugesetzt und mit 0,01 M ÄDTE bis zum Farbumschlag von Weinrot ins Blaue titriert. Das Resultat wird aus drei parallel durchgeführten Messungen errechnet. 1,00 cm³ 0,01 M ÄDTE entspricht 0,8763 mg Strontium. Über die Brauchbarkeit der Methode gibt Tabelle II Aufschluss.

Bemerkungen: Bei stärkerer Einwirkung (höhere Temperatur und längere Hydrolysen Zeit) spielt sich die Hydrolyse von Hexamethylen-Tetramin nach der folgenden Gleichung ab:



Aber auch unter mildestem Versuchsbedingungen nimmt Hexamin ein Mol Proton augenblicklich an. Deshalb wurde im Vergleich der voranstehenden Gleichung ein ziemlich grosses Hexamin-Überschuss vorgeschrieben. Während der Fällung mit

Hexamethylen-Tetramin ist ein dauerhaftes Kochen der Lösung zu vermeiden, da während des Kochens viel Formaldehyd entsteht, das die komplexometrische Titration stört.

Es muss auch darauf hingewiesen werden, dass im Handel erhältliches, konzentriertes Ammoniak oft Erdalkali-Ionen als Verunreinigung enthält. Deshalb ist es

Tabelle II
*Komplexometrische Bestimmung von Strontium in Strontium-Ferrit (Methode A)**

Proben	Gefunden Sr %	Mittelwert %
1	8,84	8,88
	8,88	
	8,75	
2	8,89	8,89
	8,83	
	8,95	
3	8,77	8,69
	8,77	
	8,52	
4	8,84	8,85
	8,84	
	8,87	
5	8,72	8,74
	8,70	
	8,80	
6	8,71	8,72
	8,73	
	8,72	
7	8,66	8,66
	8,70	
	8,62	
8	8,52	8,57
	8,58	
	8,60	
9	8,70	8,70
	8,68	
	8,72	
10	8,61	8,61
	8,66	
	8,56	
11	8,85	8,86
	8,91	
	8,92	
Mittelwert:	8,74%	
Standardabweichung:		0,112% abs.
Variationskoeffizient:		1,28% rel.

* Die Standardabweichungen enthalten auch aus der Inhomogenität der einzelnen Muster stammenden Fehler.

empfehlenswert, das Verfahren vorschriftsmässig durchzuführen und während der Vortitration von ZnY^{2-} auch die störenden Erdalkali-Ionen zu titrieren und die Bestimmung des Strontiums erst dann durchzuführen. Wie bekannt, ist der E-T-Indikator in alkalischem Medium Oxydationsempfindlich, deshalb ist es notwendig, nach der mit konzentrierter Salpetersäure durchgeführten Oxydation nitrose Dämpfe durch Erwärmung aus der Lösung sorgfältig zu entfernen.

Mit Hilfe von spektrophotometrischen Titrationen wurde kein Unterschied in der Farbänderung von E-T gefunden, wenn die Titration in Anwesenheit von Puffer vom pH 10 oder 11 durchgeführt wurde. Bei visuellen Endpunktbestimmungen ist dagegen das niedrigere pH günstiger als das höhere, da der Farbumschlag schärfer ist. Dies ist der Grund dafür, dass eine Pufferzusammensetzung entsprechend dem niedrigeren pH vorgeschrieben wurde.

B) Komplexometrische Bestimmung von Strontium nach der Trennung als Strontiumnitrat

Prinzip der Methode: Der Eisen-gehalt der in 1:1 Salzsäure gelösten Probe wird mit Salpetersäure oxydiert, und danach werden die in Nitrat umgewandelten Salze in 80%-iger Salpetersäure gelöst. Eisen(III)-nitrat löst sich auf, Strontiumnitrat aber bleibt unlöslich zurück. Der feste Rückstand wird auf einem Glasfilter gesammelt, nach sorgfältigem Wa-

schen mit konzentrierter Salpetersäure in Wasser aufgelöst und der Strontium-Gehalt neben E-T Indikator mit ÄDTE titriert.

Reagentien:

wie bei Methode A und

80%-ige Salpetersäure gesättigt mit Strontiumnitrat. Zu 500 cm³ 80%-iger Salpetersäure (D 1,452) wird 0,2 g Sr(NO)₃ gegeben und studenlang kräftig geschüttelt. Die Lösung wird danach durch einen Glasfilter filtriert.

Vorschrift: Wie bei Methode A, aber die nach der Oxydation mit Salpetersäure gewonnene feste Substanz wird mit 30—40 cm³ 80%-iger Salpetersäure behandelt und die zurückgebliebene Kristalle werden auf einem Glasfilter G3 gesammelt. Filter und Kristalle werden fünfmal mit 80%-iger, mit Strontiumnitrat gesättigter Salpetersäure ausgewaschen und nach jedem Waschen wird 5—6 Minuten lang Luft durchgesaugt und das gewonnene Strontiumnitrat mit Wasser in einem Messkolben von 500 cm³ aufgelöst. Der Messkolben wird bis zur Marke aufgefüllt und je 50 cm³ der gewonnenen Lösung werden mit 0,01 M ÄDTE wie bei Methode A titriert. Wenn die Lösung sauer ist, muss man zuerst mit Natriumhydroxyd neutralisieren und erst dann die ÄDTE-Titration durchführen.

Die Genauigkeit der Methode liegt der von Methode A nahe.

Literatur

- [1] *Erdey L.*: Gravimetric Analysis Vol. 1—3. Pergamon Press, Oxford-London, 1963.
[2] *Schwarzenbach G.*: Die komplexometrische Titration Zweite Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965.

**ОТДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ
КОМПЛЕКСОМЕТРИЕЙ И ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЕЙ
В СТРОНЦИЙФЕРРИТЕ**

Ж. Ветешу, Ш. Вереш и Л. Й. Чани

Авторы предлагают при анализе стронций-феррита для отделения стронция после растворения образца в кислоте произвести выделение стронция в осадок *а)* шавелевой или *б)* азотной кислотой, или *в)* выделение ионов железа (III) при контролируемой рН из гомогенной среды. Непосредственное определение стронция при методе *а)* авторы предлагают перманганометрическое титрование, а при методах *б)* и *в)* субституционное титрование с помощью ЭДТЭ при индикаторе эриохром-черный-Т.