

Es wird ferner auf die Vorteile und Unterschiede, die man bei Anwendung von Natriummolybdat an Stelle von Ammoniummolybdat erhält, hingewiesen und eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung angegeben. Schließlich wird über die Anwendung dieser vorteilhaften Natriummolybdatmethode zur Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure in verschiedenen technischen Produkten berichtet.

An dieser Stelle möchte ich Herrn HANS BRÄUER für die sorgfältige Durchführung dieser Untersuchungen und der Fa. Th. Goldschmidt AG. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit danken.

Literatur

¹ Vgl. RUF, E.: diese Z. **151**, 169 (1956).

Dr. E. RUF, Essen, Sollingstr. 120

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

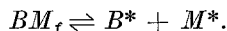
Über Fällungsaustauschreaktionen

Von

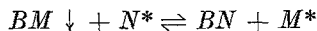
L. ERDEY und ÉVA BÁNYAI

(Eingegangen am 18. November 1957)

Im Falle von schlecht löslichen Elektrolyten besteht zwischen der festen Phase und der gesättigten wäßrigen Lösung folgendes Gleichgewicht:



Die Sternchen bedeuten die Ladung der Ionen ohne Rücksicht auf die Wertigkeit. Wird B^* - oder M^* -Ion in Form eines schlechter löslichen oder weniger dissoziierenden Salzes gebunden, als es der Elektrolyt BM ist (z. B. in Form von BN), so verschiebt sich das Gleichgewicht in der Richtung nach rechts:



Derartige Reaktionen bezeichnen wir nach BALLCZO u. MONDL³ als Fällungsaustauschreaktionen, der schlecht lösliche Niederschlag BM heißt Austausch.

Vom qualitativen Gesichtspunkt aus hat sich GOTTLIEB⁴ ausführlich mit den Fällungsaustauschverfahren befaßt. Im Falle einer stöchiometrischen Umwandlung kann die Konzentration des N^* -Ions auch quantitativ sowohl durch die Analyse des im Laufe der Reaktion entstehenden Niederschlages als auch aus der Menge des freiwerdenden M^* -Ions bestimmt werden.

Fällungsaustauschreaktionen sind in erster Linie zu Anionenbestimmungen anwendbar, so z. B. zur Bestimmung sehr geringer Chloridmengen, zur maßanalytischen Bestimmung von Sulfaten und Sulfiden usw. Als Austauscher kommen hauptsächlich die unlöslichen Salze eines oxydierenden oder oxydierbaren Anions mit einem geeigneten Metall in Betracht. Die Austauscher bezeichnen wir im folgenden mit der allgemeinen Formel $K_m O x_n$, das zu bestimmende Anion mit A^* , das aus dem Austauscher freiwerdende Anion mit $O x^*$, das bei der Reaktion entstehende Salz mit $K_r A_s$.

Aus den Löslichkeitsprodukten von $K_m O x_n$ und $K_r A_s$ kann berechnet werden, ob eine bestimmte Reaktion zur Anwendung in der analytischen Chemie geeignet ist oder nicht. Das Maß der Umwandlung ist durch den sogenannten Umwandlungsquotienten (η) charakterisiert, der den Quotienten der Endkonzentration des aus dem Austauscher freiwerdenden Anions ($[O x^*]_v$) und der Anfangskonzentration des zu bestimmenden Anions ($[A^*]_k$) darstellt:

$$\eta = \frac{Y [O x^*]_v}{Z [A^*]_k}$$

Y und Z bedeuten die Wertigkeiten der Ionen $O x^*$ und A^* .

Zur Bestimmung von $[O x^*]_v$ und $[A^*]_k$ dienen folgende einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned} Y [O x^*]_v &= Y \{ [O x^*]_r + [O x^*]_o \} \\ Y [O x^*]_r &= Z \{ [A^*]_k - [A^*]_v \} \\ Z [A^*]_k &= Y \{ [O x^*]_v - [O x^*]_o \} + Z [A^*]_v \end{aligned}$$

Die Werte von $[O x^*]_o$ und $[A^*]_v$ können auf Grund des Massenwirkungsgesetzes aus den Löslichkeitsprodukten berechnet werden:

$$\begin{aligned} [O x^*]_o &= \frac{n}{m} \cdot \sqrt[m]{\frac{L_{K_m O x_n}}{[O x^*]_v^n}} \\ [A^*]_v &= \sqrt[s \cdot m]{\frac{L_{K_r A_s}^m}{L_{K_m O x_n}^r} \cdot [O x^*]_v^{n \cdot r}} \end{aligned}$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Formel des Umwandlungsquotienten ein, so ergibt sich:

$$\eta = \frac{Y [O x^*]_v}{Y \left\{ [O x^*]_v - \frac{n}{m} \cdot \sqrt[m]{\frac{L_{K_m O x_n}}{[O x^*]_v^n}} \right\} + Z \sqrt[s \cdot m]{\frac{L_{K_r A_s}^m}{L_{K_m O x_n}^r} \cdot [O x^*]_v^{n \cdot r}}}$$

In den Gleichungen bedeuten $[Ox^*]_r$ die Konzentration des infolge der chemischen Reaktion aus dem Austauscher freiwerdenden Anions, $[Ox^*]_o$ die Konzentration des infolge der physikalischen Löslichkeit des Austauschers anwesenden Anions, $[A^*]_v$ den Bruchteil der Konzentration des zu bestimmenden Anions, der sich nicht umwandelt, und endlich L das Löslichkeitsprodukt. Fällungsaustauschreaktionen sind ihrem Charakter nach umkehrbare Reaktionen, demzufolge sind die Konversion und daher auch die Größe des Fehlers bei derselben Reaktion von der Molarität der Lösung und der Löslichkeit der beteiligten Niederschläge abhängig.

Änderung des Umwandlungsquotienten mit der Konzentration

Im idealen Falle sollten die Konzentrationen $[A^*]_v$ und $[Ox^*]_o$ gleich Null sein, daraus ergibt sich $Y[Ox^*]_v = Z[A^*]_k$. In diesem Falle wäre der Umwandlungsquotient gleich 1. In der Praxis trifft dies aber selten zu, in den meisten Fällen liegt der Wert des Umwandlungsquotienten nur in der Nähe von 1. Sein genauer Wert hängt von der Molarität der Lösung ab. Beträgt der Wert des Umwandlungsquotienten weniger als 1, so deutet dies darauf hin, daß die Reaktion nicht vollständig in Richtung nach rechts abläuft. Die Größe dieses negativen Fehlers ergibt sich mit guter Annäherung aus dem niedrigsten Wert des Umwandlungsquotienten. Der negative Fehler hängt in erster Linie vom Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der in der Reaktion beteiligten Niederschläge ab; von der Molarität ist er nur in geringem Maße oder überhaupt nicht abhängig.

Ist der Umwandlungsquotient höher als 1, so bedeutet dies, daß neben der $[Ox^*]_r$ -Konzentration der Wert $[Ox^*]_o$ nicht mehr vernachlässigt werden kann. Der positive Fehler wird also durch die physikalische Löslichkeit des Austauschers verursacht. Dieser Wert hängt jedoch in hohem Maße von der Molarität der Lösung ab, da die aus dem Austauscher infolge der chemischen Reaktion freiwerdende Anionenkonzentration die physikalische Löslichkeit des Austauschers sehr beeinträchtigt.

Änderung des Umwandlungsquotienten als Funktion der Löslichkeit

Die Löslichkeit der Niederschläge wird unter anderem durch die Dissoziationskonstanten der ihnen entsprechenden Säuren, durch den p_H -Wert der Lösung, durch die Ionenstärke und durch die Temperatur beeinträchtigt. Von diesen Faktoren hat der p_H -Wert der Lösung den größten Einfluß auf den Umwandlungsquotienten. Die Austauscher in den quantitativen, zu analytischen Zwecken geeigneten Reaktionen sind im allgemeinen Salze mittelstarker Säuren (Jodsäure, Chromsäure, Oxalsäure usw.), deren Löslichkeit sich durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um Größenordnungen verschieben kann. Außer dem Löslichkeits-

gleichgewicht muß man noch die sauren Dissoziationsgleichgewichte in Betracht ziehen, um die Werte von η für beliebige p_H -Werte berechnen zu können:

$$\eta = \frac{Y[OX]_v}{Y \left\{ [OX]_v - \frac{n}{m} \cdot \sqrt{\frac{L_{K_m} O x_n}{[OX]_v^n} \cdot (\text{p}_H\text{-Faktor})} \right\} + Z \sqrt{\frac{L_{K_r} A_s}{L_{K_m} O x_n} \cdot \frac{[OX]_v^{n \cdot r}}{(\text{p}_H\text{-Faktor})^r}}}$$

$[OX]$ ist die Gesamtkonzentration der in der sauren Lösung anwesenden oxydierenden oder oxydierbaren Ionen, unabhängig von ihrem Dissoziationszustand. Für den „ p_H -Faktor“ gilt

$$\text{„p}_H\text{-Faktor“} = \left(1 + \frac{[H^+]}{k_1} + \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} + \dots + \frac{[H^+]^m}{k_1 k_2 \dots k_m} \right)^n$$

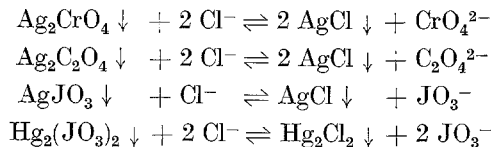
Den Wert dieses Ausdruckes kann man in Kenntnis der Gleichgewichtswasserstoffionenkonzentration und der sauren Dissoziationskonstanten (k_1 , k_2 usw.) ohne weiteres berechnen. Da jedoch die Gleichgewichtswasserstoffionenkonzentration nur mit besonderer p_H -Messung bestimmt werden kann, ist es zweckmäßiger und einfacher, die für die einzelnen p_H -Werte gültigen Werte des Ausdruckes $L_{K_m} O x_n \cdot p_H\text{-Faktor}$ experimentell zu bestimmen. Bestimmt man die Konzentration $[OX]$ durch Titration der verschiedenen sauren, mit dem Austauscher gesättigten Lösungen, so ist

$$\left[\frac{m}{n} OX \right]^m \cdot [OX]^n = L_{K_m} O x_n \cdot (\text{p}_H\text{-Faktor})$$

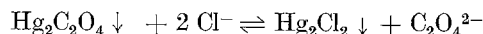
Im folgenden wird über die eingehende theoretische und praktische Untersuchung einiger Fällungsaustauschreaktionen berichtet, die teils bereits bekannt, teils neu sind.

Bestimmung von Chloridionen

Zur Bestimmung durch Fällungsaustauschreaktionen von Chloriden empfiehlt die Literatur verschiedene Silber- und Quecksilbersalze, die mit Chlorid laut folgender Gleichung sehr schwer lösliche Niederschläge bilden:



Außer diesen Reaktionen erprobten wir zur Chloridbestimmung auch noch die Umwandlung von Quecksilber(I)-oxalat:



Die am häufigsten untersuchte Reaktion aus der Reihe der erwähnten ist die Chloridbestimmung mit Silberjodat. Das Verfahren ist gleichzeitig von SENDROY⁹ sowie HASLEWOOD u. KING⁶ vorgeschlagen worden. Beide weisen bereits auf den infolge der physikalischen Löslichkeit des Silberjodats sich ergebenden Fehler hin. SENDROY befaßt sich auch theoretisch mit dem Problem und empfiehlt die Anwendung von von der Konzentration abhängigen Korrekturfaktoren. Praktische Vorschläge zur Beseitigung der Fehler macht GRANGAUD⁵. Der aus der physikalischen Löslichkeit des Austauschers sich ergebende Fehler ist bei dem von AVALIANI² empfohlenen Quecksilber(I)-jodat auch bei sehr geringer Chloridkonzentration zu vernachlässigen. Das Silberchromat hat ISAACS⁷ als Austauscher eingeführt.

Tabelle 1. *Löslichkeit der Austauscher bei Zimmertemperatur*
Konzentration in mMol/Liter

Austauscher	Löslichkeits- produkt	Löslichkeitsprodukt · pH-Faktor		
		0,01 n H ₂ SO ₄	0,1 n H ₂ SO ₄	1 n H ₂ SO ₄
Ag ₂ CrO ₄ . . .	4,12 · 10 ⁻³ 4,05 · 10 ⁻³ *	1,03 · 10 ⁺²	—	—
Ag ₂ C ₂ O ₄ . . .	1,35 · 10 ⁻² 1,3 · 10 ⁻² *	2,19	2,99 · 10 ⁺¹	—
AgJO ₃ . . .	4,04 · 10 ⁻² 4,67 · 10 ⁻² *	4,45 · 10 ⁻²	5,57 · 10 ⁻²	1,90 · 10 ⁻¹
Hg ₂ (JO ₃) ₂ . .	2,08 · 10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻⁹ *	6,63 · 10 ⁻⁵	2,52 · 10 ⁻⁴	3,01 · 10 ⁻³
Hg ₂ C ₂ O ₄ . . .	3,54 · 10 ⁻³ ~ 2 · 10 ⁻⁷ *	1,60 · 10 ⁻³	1,05 · 10 ⁻²	1,98 · 10 ⁻¹
AgCl	1,99 · 10 ⁻⁴ *	—	—	—
Hg ₂ Cl ₂	1,15 · 10 ⁻⁹ *	—	—	—

* Literaturdaten.

Bei unseren Versuchen stellten wir die Austauscher Silberoxalat, Silberchromat, Silberjodat, Quecksilber(I)-jodat und Quecksilber(I)-oxalat her durch Zusammenschütten von Silbernitrat- oder Quecksilber(I)-nitratlösungen mit überschüssigen Lösungen von Kaliumchromat, Natriumoxalat bzw. Kaliumjodat. Die Niederschläge wurden von dem Überschuß des Fällungsmittels durch Dekantation mit Wasser befreit. Tab. 1 enthält die Löslichkeitsdaten der einzelnen Austauscher in neutralem Medium und bei verschiedenen pH-Werten. Die Werte wurden durch Titration der Anionenkonzentration der mit dem Austauscher gesättigten verschieden sauren Lösungen bestimmt. In saurer Lösung wächst im allgemeinen die Löslichkeit der Austauscher. Nur die Quecksilber(I)-salze zeigen in schwach sauren Lösungen in bezug auf die neutrale Lösung eine Löslichkeitsabnahme. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in der geringen Hydrolyse der Queck-

silber(I)-salze zu suchen, die in neutraler Lösung eine erhöhte Anionenkonzentration bewirkt.

Auf Grund der Löslichkeitsdaten wurden die p_H - und Konzentrationsabhängigkeiten der Umwandlungsquotienten der einzelnen Reaktionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 (S. 22) wiedergegeben.

Die Resultate der versuchsmäßigen Nachprüfung der theoretischen Berechnungen sind in Tab. 3 (S. 23) zusammengestellt.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: In einem Meßkolben von geeignetem Inhalt vermischte man verschiedene Mengen einer Natriumchloridlösung mit einer überschüssigen Menge des Austauschers, dann filtrierte man und bestimmte titrimetrisch den Jodat-, Chromat- bzw. Oxalatgehalt der Lösung. Im Falle von Versuchen in sauren Lösungen gab man soviel 2 n Schwefelsäure zur Lösung, daß sie in bezug auf die Säure in 50 ml Endvolumen 0,01, 0,1 und 1 n wurde. Die Koagulation des Silberchlorids beschleunigte man durch Kaliumnitratzusatz. Die Austauscher wurden in Form von wäßrigen Suspensionen angewandt. Dies erwies sich als günstiger als die Verwendung in fester Form. Die Löslichkeit der Suspensionen weicht nur in geringem Maße von jenen der isolierten festen Verbindung ab, ihre Reaktionsfähigkeit ist dagegen wesentlich höher, so daß eine kurze, mit der Hand ausgeführte Schüttelung zum Zustandekommen des vollständigen Fällungsaustausches genügend ist.

Die theoretischen und die versuchsmäßigen Ergebnisse zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung, besonders wenn in Betracht gezogen wird, daß bei der Berechnung der Umwandlungsquotienten Faktoren wie Salzeffekt, Komplexbildung, Temperaturänderung usw. außer acht gelassen werden. Abweichungen sind besonders im Falle der Fällungsaustausche mit Quecksilber(I)-salzen in verdünnten Lösungen zu beobachten. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich ebenfalls die Hydrolyse dieser Salze.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß zur Chloridbestimmung durch Fällungsaustausch die Jodate am besten geeignet sind. Beim Austausch des Chlorids durch Jodat erhöht sich das Äquivalentgewicht auf das sechsfache. Diese beträchtliche Titerzunahme, weiterhin die sehr niedrige untere Anwendungsgrenze der Bestimmung — 2 bzw. 1 mMol Chlorid je Liter — ermöglichen eine sehr empfindliche Mikrobestimmung, die besonders zu Chloridbestimmungen in Flüssigkeiten biologischen Ursprungs oder in organischen Substanzen sehr geeignet ist. Ein weiterer Vorteil der Jodataustauscher ist ihre Anwendbarkeit in sauren Lösungen, weshalb die Neutralisation der meist alkalischen Proben ohne besondere Sorgfalt durchgeführt werden kann. Silberchromat, Silberoxalat und Quecksilber(I)-oxalat können bei ungefähr gleicher Konzentration — 20 mMol/Liter und darüber — angewandt werden. Im Falle der Benutzung von Oxalaten erfolgt keine Titerzunahme, ein Vorteil der Anwendung der Oxalate ist jedoch ihre geringe Säureempfindlichkeit. In alkalischer Lösung kann infolge von Oxydbildung keine der Chloridaustauschreaktionen verwendet werden.

Tabelle 2. Umwandlungsquotienten der Chloridaustauschreaktionen

Lösung	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} \downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$			$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
	$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{Cl}^-]_{\text{K}}$ mMol/Liter	$\eta \%$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{Cl}^-]_{\text{K}}$ mMol/Liter	$\eta \%$
neutral	60,000	120,014	99,99	60,000	119,99	100,00
	40,000	80,010	99,98	40,000	79,993	100,00
	20,000	40,000	100,00	20,000	39,982	100,04
	10,000	19,990	100,05	10,000	19,969	100,15
	4,000	7,974	100,32	4,000	7,945	100,69
	2,000	3,960	101,01	2,000	3,922	101,98
	1,000	1,939	103,1	1,000	1,888	105,9
0,01 n H_2SO_4	20,000	37,730	106,01	20,000	39,669	100,83
0,1 n H_2SO_4	—	—	—	20,000	38,776	103,15

Lösung	$\text{AgJO}_3 \downarrow + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{JO}_3^-$			$\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2 \downarrow + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2\text{JO}_3^-$		
	$[\text{JO}_3^-]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{Cl}^-]_{\text{K}}$ mMol/Liter	$\eta \%$	$[\text{JO}_3^-]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{Cl}^-]_{\text{K}}$ mMol/Liter	$\eta \%$
neutral	40,000	40,169	99,57	40,000	40,094	99,76
	20,000	20,083	99,58	20,000	20,047	99,76
	10,000	10,038	99,62	10,000	10,023	99,77
	4,000	4,005	99,87	4,000	4,009	99,77
	2,000	1,985	100,75	2,000	2,004	99,80
	1,000	0,957	104,5	1,000	1,001	99,90
0,01 n H_2SO_4	—	—	—	20,000	20,083	99,58
0,1 n H_2SO_4	4,000	4,000	100,00	20,000	20,043	99,78
1 n H_2SO_4	4,000	3,956	101,11	20,000	20,012	99,94

Lösung	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{Cl}^-]_{\text{K}}$ mMol/Liter	$\eta \%$
neutral	40,000	80,003	99,99
	20,000	40,002	99,99
	10,000	20,000	100,00
	4,000	7,999	100,01
	2,000	3,997	100,10
	1,000	1,992	100,40
	0,400	0,782	102,00
0,01 n H_2SO_4	10,000	20,003	99,99
0,1 n H_2SO_4	10,000	19,999	100,00
1 n H_2SO_4	10,000	19,960	100,20

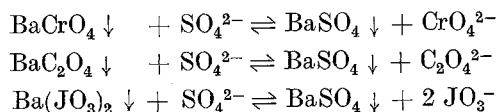
Tabelle 3. Ergebnisse der Chloridaustauschreaktionen

Lösung	Ein- waage mMol/ Liter Cl ⁻	Titration					
		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons 2 \text{AgCl} \downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$			$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons 2 \text{AgCl} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
		Verbrauch an 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %	Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 - Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %
neutral	40,00	30,25	30,00	+ 0,83	20,13	20,00	+ 0,65
	20,00	15,16	15,00	+ 1,06	10,11	10,00	+ 1,10
	10,00	7,65	7,50	+ 2,00	5,13	5,00	+ 2,60
	4,00	3,127*	3,00	+ 4,23	2,088*	2,00	+ 4,40
	2,00	1,584*	1,50	+ 5,60	1,154*	1,00	+ 15,4
0,01 n H_2SO_4	40,00	—	—	—	20,04	20,00	+ 0,20
0,1 n H_2SO_4	40,00	—	—	—	20,58	20,00	+ 2,90
		$\text{AgJO}_3 \downarrow + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{JO}_3^-$			$\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2 \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2 \text{JO}_3^-$		
		Verbrauch an 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %	Verbrauch an 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %
		ml	ml	%	ml	ml	%
neutral	40,00	119,13	120,00	—0,72	119,58	120,00	—0,3
	20,00	59,54	60,00	—0,76	59,54	60,00	—0,76
	10,00	29,74	30,00	—0,86	29,90	30,00	—0,33
	4,00	11,97	12,00	—0,25	12,11	12,00	+ 0,91
	2,00	6,030*	6,00	+ 0,50	5,977*	6,00	—0,38
	1,00	3,120*	3,00	+ 4,00	3,031*	3,00	+ 1,03
	0,40	—	—	—	1,302*	1,20	+ 8,50
0,1 n H_2SO_4	4,00	12,02	12,00	+ 0,15	—	—	—
	20,00	—	—	—	59,42	60,00	—0,96
1 n H_2SO_4	4,00	12,27	12,00	+ 2,25	—	—	—
	20,00	—	—	—	59,41	60,00	—0,98
		$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$					
		Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 - Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %			
		ml	ml	%			
neutral	40,00	20,00	20,00	—			
	20,00	10,01	10,00	+ 0,10			
	10,00	5,072*	5,00	+ 1,44			
	4,00	2,110*	2,00	+ 5,50			
	2,00	1,100*	1,00	+ 10,10			
	1,00	0,593*	0,50	+ 18,6			
0,01 n H_2SO_4	20,00	9,99	10,00	— 0,10			
0,1 n H_2SO_4	20,00	10,10	10,00	+ 1,00			
1 n H_2SO_4	20,00	10,18	10,00	+ 1,80			

* In diesen Versuchen wurde mit 0,01 n Maßlösung titriert.

Bestimmung von Sulfationen

Zur Sulfatbestimmung durch Fällungsaustausch kommen folgende schwer lösliche Bariumsalze in Betracht:



Die von ANDREWS¹ im Jahre 1890 veröffentlichte Sulfatbestimmung mit Bariumchromat kann als die erste Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie betrachtet werden. RIVETT⁸ empfahl Bariumoxalat, SOJBELMANN¹⁰ Bariumjodat.

Der unlöslichste dieser Austauscher ist das Bariumchromat. Die ziemlich hohe Wasserlöslichkeit des Bariumjodats kann man durch Alkoholzusatz erniedrigen. In saurer Lösung wächst die Löslichkeit jeder dieser Verbindungen, vom praktischen Gesichtspunkt aus ist es jedoch von Bedeutung, daß ihre Löslichkeiten in ammoniakalischer Lösung kaum die Werte der wäßrigen Lösung übertreffen. Die Sulfataustausche kann man demgemäß auch in saurer Lösung durchführen, falls nachher die Lösung mit Ammoniak alkalisiert und so die Löslichkeit der Austauscher erniedrigt wird. Tab. 4 zeigt die Löslichkeitsdaten der Austauscher. Die Austauscher wurden aus Bariumchloridlösungen durch Zusatz von Kaliumchromat, Natriumoxalat bzw. Kaliumjodat hergestellt.

Tab. 5 enthält die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen, Tab. 6 (S. 26) die Resultate der Versuche. Die Bestimmungen erfolgten ebenso wie beim Chlorid beschrieben, nur daß die Lösungen, um einen quantitativen Fällungsaustausch zu erreichen, 10 min hindurch gekocht und vor der Filtration 3 Std lang beiseite gestellt wurden.

Das Verfahren mit Bariumchromat ist infolge der sehr niedrigen Löslichkeit des Austauschers zur Bestimmung sehr geringer Sulfatmengen geeignet. Die Reaktion kann jedoch nicht als ein Gleichgewichtsvorgang betrachtet werden, da wegen der beinahe gleichen Löslichkeit des Bariumchromats und des Bariumsulfats der Fällungsaustausch nur dann vor sich geht, wenn die physikalische Löslichkeit des Austauschers durch Ansäuern künstlich erhöht wird. Bei der Alkalisierung nach der Sulfatfällung kommt keine Rückumwandlung mehr zustande, so daß die Reaktion auf diese Art zur Sulfatbestimmung geeignet ist. Der Fällungsaustausch durch Bariumoxalat ist bis zu einer Sulfatkonzentration von 8 mMol/Liter geeignet, der durch Bariumjodat ist sehr konzentrationsempfindlich, man kann ihn nur zwischen 4—10 mMol/Liter mit genügender Genauigkeit anwenden. Durch Alkoholzusatz kann diese Grenze zwar weiter nach unten verschoben werden, doch wird das geeignete Konzentrationsintervall dadurch auch enger. Die Jodatmethode kann also zur

Tabelle 4. *Löslichkeit der Austauscher bei Zimmertemperatur*
Konzentration in mMol/Liter

Austauscher	Löslichkeits- produkt	Löslichkeitsprodukt · p_H -Faktor			
		0,01 nHCl	0,01 n NH ₄ Cl	0,01 n NH ₄ Cl + 0,01 n NH ₄ OH	0,01 n NH ₄ Cl + 0,1 n NH ₄ OH
BaCrO ₄	$2,43 \cdot 10^{-3}$ $2,4 \cdot 10^{-4*}$	5,791	—	—	$1,70 \cdot 10^{-3}$
BaC ₂ O ₄	$4,21 \cdot 10^{-1}$ $2,18 \cdot 10^{-1*}$	$2,97 \cdot 10^{+1}$	$6,48 \cdot 10^{-1}$	$7,39 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-1}$
Ba(JO ₃) ₂	1,528 $6,5 \cdot 10^{-1*}$	2,526	2,329	2,281	2,323
In Anwesenheit von 20% C ₂ H ₅ OH	$4,99 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-4*}$	—	—	—	—

* Literaturdaten.

Tabelle 5. *Umwandlungsquotienten der Sulfataustauschreaktionen*

Lösung	BaCrO ₄ ↓ + SO ₄ ²⁻ ⇌ BaSO ₄ ↓ + CrO ₄ ²⁻			BaC ₂ O ₄ ↓ + SO ₄ ²⁻ ⇌ BaSO ₄ ↓ + C ₂ O ₄ ²⁻		
	[CrO ₄ ²⁻] _V mMol/Liter	[SO ₄ ²⁻] _K mMol/Liter	η %	[C ₂ O ₄ ²⁻] _V mMol/Liter	[SO ₄ ²⁻] _K mMol/Liter	η %
neutral	80,000	116,00	68,9	80,000	80,037	99,95
	—	—	—	40,000	40,014	99,96
	—	—	—	20,000	19,998	100,01
	—	—	—	10,000	9,983	100,17
	—	—	—	6,000	5,966	100,58
	—	—	—	4,000	3,947	101,34
0,01 n NH ₄ Cl + 0,01 n NH ₄ OH	2,000	2,90	68,9	2,000	1,892	105,7
	—	—	—	20,000	19,966	100,17
	—	—	—	8,000	7,908	101,16
	—	—	—	6,000	5,876	102,1
Lösung	Ba(JO ₃) ₂ ↓ + SO ₄ ²⁻ ⇌ BaSO ₄ ↓ + 2 JO ₃ ⁻			Ba(JO ₃) ₂ ↓ + SO ₄ ²⁻ ⇌ BaSO ₄ ↓ + 2 JO ₃ ⁻ in 20%iger alkoholischer Lösung		
	[JO ₃ ⁻] _V mMol/Liter	[SO ₄ ²⁻] _K mMol/Liter	η %	[JO ₃ ⁻] _V mMol/Liter	[SO ₄ ²⁻] _K mMol/Liter	η %
neutral	80,000	41,063	97,41	4,00	2,031	98,47
	40,000	20,264	98,69	3,00	1,513	99,14
	20,000	10,064	99,36	2,00	0,996	100,50
	8,000	4,000	100,00	—	—	—
	4,000	1,961	101,98	—	—	—
	2,000	0,837	119,4	—	—	—
0,01 n NH ₄ Cl + 0,01 n NH ₄ OH	20,000	10,013	99,87	—	—	—
	8,000	3,967	100,83	—	—	—

Tabelle 6. *Ergebnisse der Sulfataustauschreaktionen*

Einwaage mMol/Liter SO_4^{2-}	Titration					
	$\text{BaCrO}_4 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$			$\text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
	Verbrauch an 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Theoretisch. Wert ml	Fehler %	Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 ml	Theoretisch. Wert ml	Fehler %
40,00	—	—	—	39,92	40,00	— 0,20
20,00	29,83	30,00	—0,60	19,92	20,00	— 0,40
10,00	15,08	15,00	+0,50	9,98	10,00	— 0,20
4,00	5,959*	6,00	—0,72	4,093*	4,00	+ 2,34
2,00	3,017*	3,00	+0,52	2,228*	2,00	+11,4
1,00	1,498*	1,50	—0,22	1,412*	1,00	+41,2

Einwaage mMol/Liter SO_4^{2-}	Titration		
	$\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{JO}_3^-$		
	Verbrauch an 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Theoretischer Wert ml	Fehler %
40,00	229,43	240,00	— 4,40
20,00	116,49	120,00	— 2,92
10,00	58,88	60,00	— 1,87
4,00	23,65	24,00	— 1,45
2,00	12,53	12,00	+ 4,47
1,00	7,69	6,00	+28,1

* Es wurde eine 0,01 n Maßlösung benutzt.

Tabelle 7. *Löslichkeit der Austauscher bei Zimmertemperatur*
Konzentration in mMol/Liter

Austauscher	Löslichkeits- produkt	Löslichkeitsprodukt · pH-Faktor	
		10 ml 1 + 1 Acetat- Essigsäurepuffer/50 ml	10 ml 1 + 1 Acetat- Essigsäurepuffer/20 ml
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	—
PbC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—	$6,80 \cdot 10^{-3}$
Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-40*}$	—	—
PbS	10^{-23*}	—	—

* Literaturdaten.

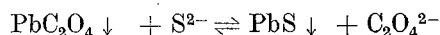
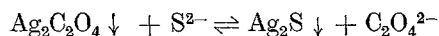
Tabelle 8. *Umwandlungsquotienten der Sulfidaustauschreaktionen*

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$			$\text{PbC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{S}^{2-}]_{\text{K}}$ mMol/Liter	η %	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{V}}$ mMol/Liter	$[\text{S}^{2-}]_{\text{K}}$ mMol/Liter	η %
40,000	39,970	100,07	50,000	50,000	100,00
20,000	19,957	100,21	25,000	25,000	100,00
10,000	9,939	100,61	12,500	12,499	100,00
4,000	3,904	102,45	2,500	2,497	100,12
2,000	1,865	107,2	1,00	0,993	100,70
1,000	0,809	123	—	—	—

Sulfatbestimmung durch Fällungsaustausch weniger empfohlen werden als das Chromat- oder Oxalatverfahren.

Bestimmung von Sulfidionen

Zur Sulfidionbestimmung durch Fällungsaustausch können folgende Reaktionen herangezogen werden:



Infolge der sehr geringen Löslichkeit dieser Sulfidniederschläge (Tab. 7) verlaufen die Reaktionen 100%ig in der Richtung nach rechts. Ihrer Anwendung setzt nur die physikalische Löslichkeit der Austauscher die untere Grenze. Mit Bleioxalat kann z. B. noch 1 mMol Sulfid im Liter genau bestimmt werden. Den Fällungsaustausch muß man in Acetatt-pufferlösung vornehmen, wo kein Schwefelwasserstoffverlust auftritt und auch die physikalische Löslichkeit der Austauscher am geringsten ist. Die Tab. 8 u. 9 fassen die Ergebnisse der Berechnungen und der Versuche zusammen.

Tabelle 9. *Ergebnisse der Sulfidbestimmungen*

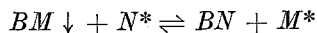
Einwaage	Titration		
	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
	mMol S^{2-} /Liter	Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 ml	Theoretischer Wert ml Fehler %
40,00	39,74	40,00	— 0,65
20,00	20,03	20,00	+ 0,12
10,00	10,04	10,00	+ 0,37
4,00	4,166*	4,00	+ 4,05
2,00	2,204*	2,00	+ 10,3
1,00	1,173*	1,00	+ 17,5

Einwaage	Titration		
	$\text{PbC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
	mMol S^{2-} /Liter	Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 ml	Theoretischer Wert ml Fehler %
50,00	20,13	20,00	+ 0,62
25,00	10,06	10,00	+ 0,56
12,50	5,086*	5,00	+ 1,74
2,50	0,985*	1,00	— 1,25
1,00	9,93	10,00	— 0,74
0,10	1,161*	1,00	+ 16,4

* Es wurde eine 0,01 n Maßlösung benutzt.

Zusammenfassung

Fällungsaustauschreaktionen kann man durch die allgemeine Gleichung



charakterisieren. Bei Kenntnis der Löslichkeitsprodukte der Niederschläge kann man berechnen, in welchem Maße eine Reaktion zu analytischen Bestimmungen geeignet ist. Der Fehler der Reaktion ist von den Konzentrationsverhältnissen und den Löslichkeiten der Niederschläge

abhängig. In der vorliegenden Veröffentlichung werden teils bekannte, teils neue derartige Verfahren einer kritischen theoretischen und praktischen Untersuchung unterworfen. Wie die Untersuchung zeigt, ermöglichen Fällungsaustauschreaktionen eine sehr empfindliche, mit Titerzunahme verbundene Methode der Chloridbestimmung, weiterhin Verfahren der Sulfat- und Sulfidbestimmung.

Literatur

- ¹ ANDREWS, L. W.: Amer. chem. J. **11**, 567 (1890); vgl. diese Z. **29**, 684 (1890). — ² AVALIANI, K.: Zavodskaja Laborat. **12**, 179 (1946); vgl. diese Z. **130**, 80 (1949/50). — ³ BALLCZO, H., and G. MONDL: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 997 (1951); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/52). — ⁴ GOTTLIEB, O. R.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 222 (1954); vgl. diese Z. **144**, 33 (1955). — ⁵ GRANGAUD, R.: Bull. Soc. chim. France **10**, 236 (1943); vgl. auch diese Z. **145**, 231 (1955). — ⁶ HASLEWOOD, G. A. D., and E. J. KING: Biochemic. J. **30**, 902 (1936); vgl. diese Z. **137**, 72 (1952/53). — ⁷ ISAACS, L.: J. biol. Chemistry **53**, 17 (1922). — ⁸ RIVETT, A. C. D.: Chem. News **118**, 253 (1919). — ⁹ SENDROY, J.: J. biol. Chemistry **120**, 335, 405, 419 (1937); vgl. auch diese Z. **137**, 72 (1952/53). — ¹⁰ SOJBELMANN, B. I.: Ž. anal. Chim. **3**, 258 (1948) [Russisch].

Prof. Dr. L. ERDEY, ÉVA BÁNYAI, Budapest XI, Gellért-tér 4 (Ungarn)

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beitrag zur Trennung des Urans von Thorium mittels Ionenaustausches und zur fluorimetrischen Uranbestimmung*

Von

ERNST TOMIC, INGE-MARIA LADENBAUER und MARIA POLLAK**

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. November 1957)

Im Zuge der geochemischen Prospektion auf spaltbares Material, die die Bestimmung geringer Mengen von Uran und Thorium notwendig macht, ist nach vorangehender Anreicherung dieser beiden Elemente etwa mit Tributylphosphat^{5,20,23}, Thenoyltrifluoracetone⁶ oder auf Cellulosesäulen²² häufig eine Trennung des Urans von Thorium erforderlich.

Für die Trennung des Urans von Thorium wurden besonders in der letzten Zeit stark basische Anionenaustauscherharze verwendet^{3,13}. Die Trennung der beiden Elemente voneinander beruht in der Arbeit von

* Herrn Prof. Dr. L. SCHMID, Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Für die Gewährung eines Stipendiums zur Ausführung der vorliegenden Arbeit an eine von uns (M. P.), sei der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie der beste Dank ausgesprochen.