

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Fällung des Bleis mit Anionenaustauschersulfaten

Von

MAX ZIEGLER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 25. November 1960)

Die unbequeme Abscheidung des Bleis als Sulfat unter Abrauchen mit Schwefelsäure führt bei Anwesenheit geringer Mengen des Elements zu Minusbefunden. Die komplexometrische Titration^{1a,1b} ist bei Gegenwart von Eisen, Mangan oder Erdalkalimetallen nicht durchführbar. Namentlich stören bereits geringe Mengen Eisen, da sie den benutzten Indicator Erio-T blockieren.

Die Umsetzung von Bleisalzlösungen mit Anionenaustauschersulfaten unter Bildung von Bleisulfat erschien im Säulenverfahren zu Trennzwecken geeignet³.

Die Fällungsbedingungen. Bei der Reaktion von Bleinitratlösungen (~ 30 mg Pb/50 ml) mit Dowex-I-sulfat der Korngröße 20–50 mesh in Säulen der Normalform^{2a,2b} von etwa 10 cm Länge und etwa 0,8 cm Lumen treten bei einer Tropfgeschwindigkeit von ~ 1 Tropfen/2 sec im Durchlauf Bleibefunde auf, die Fehler bis 12% aufweisen. Infolge der Löslichkeit des Sulfats ist das abgeschiedene PbSO_4 über die ganze Säulenlänge verteilt.

Die Löslichkeit des PbSO_4 läßt sich durch Zusatz von 50% Methanol zur Probelösung so weit verringern, daß seine Abscheidung in einer scharf begrenzten Zone und quantitativ erfolgt. Der Gehalt an konz. Salpetersäure darf hier bei 2 ml/100 ml Probelösung liegen. Bei höheren Säuregehalten treten geringe oder stärkere Minusbefunde auf.

Die Auflösung des Bleisulfats. Sie erfolgt mit 3%iger Natronlauge. Barium und Strontium, die sich unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls am Austauscher als Sulfate abscheiden, werden von Natriumhydroxyd nicht gelöst und können auf diese Weise vom Blei getrennt werden.

Arbeitsvorschrift. Die salpetersaure Probelösung (maximaler Gehalt 2 ml konz. Salpetersäure/50 ml), die 2–150 mg Blei enthalten kann, wird mit dem gleichen Volumen Methanol vermischt.

Die zur Fällung des Bleis dienenden, mit Dowex-I-sulfat (Korngröße 20–50 mesh) gefüllten Säulen von 6–10 cm Länge und 0,8 cm Lumen werden vor ihrem Gebrauch mit etwa 40 ml eines Gemisches gleicher Volumina Methanol und Wasser gewaschen.

Über den Austauscher stopft man eine etwa 0,5 cm dicke Schicht Watte. Die Abscheidung des Bleis als Sulfat erfolgt bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 Tropfen/sec. Danach wäscht man mit 10–40 ml Waschflüssigkeit.

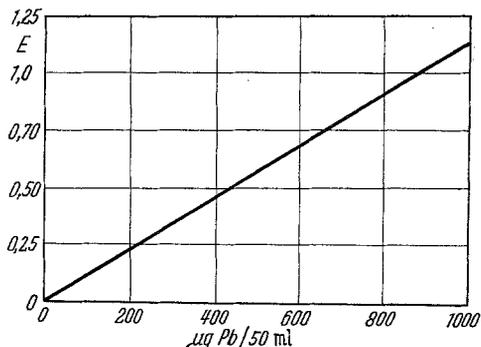


Abb. 1. Eichkurve für die Bestimmung des Bleis als PbS; Schichtdicke 20 mm; Wellenlänge 370 nm

Zum Ablösen des PbSO_4 benutzt man 25 ml 3%ige Natronlauge. Danach wäscht man mit 30 ml Wasser. Die Bestimmung des Bleis erfolgt entweder mit ÄDTA^{1a,1b} oder photometrisch als Sulfid², jedoch unter Benutzung von 10 ml 4%iger Lösung von Polyviol* je 50 ml als Schutzkolloid und Messung bei 370 nm. Die Fällung erfolgt durch 5 min langes Einleiten von H_2S (siehe Eichkurve Abb. 1). Die kolloidale Lösung ist als 4 Std farbkonstant.

Reagentien. 1. Dowex-I-sulfat.

Dowex-I-basisch (20–50 mesh) wird

in einem etwa 5 cm breiten, geraden Sorptionsrohr mit verd. 10%iger Schwefelsäure umgesetzt. Danach wäscht man aus einer aufgesetzten Niveauvorratsflasche mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des abtropfenden Waschwassers.

2. Waschflüssigkeit: 1 Vol-Teil Wasser + 1 Vol-Teil Methanol.

3. 3%ige Natronlauge.

Anwendung des Verfahrens. Die dargelegte Arbeitsweise eignet sich für Trennungen bei nachstehenden Grenzverhältnissen: Blei:Eisen = 1:2; Blei:Kobalt = 1:35; Blei:Nickel = 1:70; Blei:Kupfer = 1:10; Blei:Magnesium = 1:500; Blei:Barium = 1:4; Blei:Strontium = 1:2 (siehe Tabelle).

Das Blei wurde hierbei im Eluat visuell ohne Zusatz von Kaliumcyanid, jedoch von Weinsäure gemäß der Vorschrift^{1a,1b} oder objektiv unter

Tabelle

Blei		Fehler %	Reagens	Fremdionen			Reagens	Verhältnis Pb/ Fremdion
gegeben mg	gefunden mg			Ion	gegeben mg	gefunden mg		
2,0	1,95	– 2,5	ÄDTA	—	—	—	—	
5,0	5,1	+ 1,8	ÄDTA	—	—	—	—	
50,16	50,5	+ 0,7	ÄDTA	—	—	—	—	
50,16	50,6	+ 0,9	ÄDTA	—	—	—	—	
50,16	50,15	± 0	ÄDTA	—	—	—	—	
150,48	151,0	+ 0,3	ÄDTA	—	—	—	—	
10,03	10,0	– 0,3	} H_2S (photom.)	Fe^{3+}	10,5	10,6	} SCN^- (photom.)	1:1
10,03	9,95	– 0,8		Fe^{3+}	10,5	10,55		1:1
10,03	10,0	– 0,3		Fe^{3+}	21,8	21,6		1:2
10,03	9,85	– 1,8		Fe^{3+}	21,8	21,6		1:2

* Polyviol W 28/02 Wacker/Burghausen-Obb.

Tabelle (Fortsetzung)

Blei		Fehler %	Reagens	Fremdionen			Reagens	Ver- hältnis Pb/ Fremd- ion			
gegeben mg	gefun- den mg			Ion	gegeben mg	gefunden mg					
10,0	10,0	-0,3	H ₂ S (photom.)	Co ²⁺	64,8	64,5	}	1:6,5			
10,0	10,0	-0,2		Co ²⁺	97,3	97,35		1:10			
5,0	5,0	± 0		Co ²⁺	81,0	81,1		1:16			
8,5	8,45	-0,6		Co ²⁺	202,7	202,0		1:24			
8,5	8,5	± 0		Co ²⁺	304,1	305,0		1:35			
8,5	8,45	-0,6		Co ²⁺	304,1	305,0		1:35			
8,5	8,5	± 0	H ₂ S (photom.)	Ni ²⁺	18,0	17,9	}	1:2			
8,5	8,45	-0,6		Ni ²⁺	45,1	45,0		1:5			
8,5	8,5	± 0		Ni ²⁺	90,3	89,9		1:10			
8,5	8,5	± 0		Ni ²⁺	180,6	179,9		1:20			
8,5	8,45	-0,6		Ni ²⁺	361,2	361,2		1:40			
8,5	8,5	± 0		Ni ²⁺	541,6	544,5		1:70			
5,0	4,8	-4	ÄDTA	Cu ²⁺	47,2	47,6	}	KJ und Na ₂ S ₂ O ₃ (jodom.)			
25,08	24,5	-2,3		Cu ²⁺							
25,08	25,2	+0,5		Cu ²⁺					94,3	94,2	1:4
25,08	25,1	+0,1		Cu ²⁺					141,5	140,9	1:6
10,03	10,0	-0,3		Cu ²⁺					75,47	75,6	1:7,5
10,03	10,1	+0,7		Cu ²⁺					75,47	75,7	1:7,5
8,50	8,55	+0,6	H ₂ S- (photom.)	Mg ²⁺	8,7	8,7	}	ÄDTA			
8,50	8,55	+0,6		Mg ²⁺	17,3	17,3			1:2		
8,50	8,60	+1,2		Mg ²⁺	34,6	34,4			1:4		
9,7	9,65	-0,5		Mg ²⁺	96,3	69,3			1:6		
9,7	9,7	± 0		Mg ²⁺	138,5	138,15			1:14		
9,7	9,65	-0,5		Mg ²⁺	259,7	258,8			1:25		
9,7	9,56	-0,5	Mg ²⁺	433,0	435,0	1:45					
9,7	9,7	± 0	Mg ²⁺	692,5	691,0	1:70					
9,7	9,7	± 0	Mg ²⁺	1284,0	1279	1:130					
9,7	9,7	± 0	Mg ²⁺	2140	2140	1:220					
9,7	9,65	-0,5	Mg ²⁺	3255	3280	1:335					
9,7	9,7	± 0	Mg ²⁺	4808	4804	1:500					
9,7	9,7 ¹	± 0	ÄDTA	Ba ²⁺	9,0	}	nicht be- stimmt	1:1			
9,7	9,7	± 0		Ba ²⁺	18,0			1:2			
9,7	9,7	± 0		Ba ²⁺	36,0			1:4			
9,7	9,5	-2		Ba ²⁺	50,0			1:5			
9,7	9,5	-2		Ba ²⁺	100,0			1:10			
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Sr ²⁺	10,0	}		1:1			
9,7	9,7	± 0		Sr ²⁺	20,0			1:2			

¹ In Anwesenheit von Ba²⁺ wird das PbSO₄ bei 65° C abgelöst.

Benutzung des lichtelektrischen Universal-Colorimeters (Lange) bei Verwendung des Filters OG 2 und magnetischer Rührung titriert. Bequem ist

die photometrische Bestimmung des Bleis als PbS*). Sie ist natürlich nur bei Abwesenheit störender Schwermetallionen durchführbar, die beträchtliche Überbefunde verursachen würden. Das Fehlen derselben bei vorliegender Arbeitsweise (siehe Tabelle) verweist auf die Sauberkeit des Trennverfahrens.

Zusammenfassung

5–150 mg Blei werden durch Dowex-I-Sulfat im Säulenverfahren bei Gegenwart von 50% Methanol quantitativ als Sulfat abgeschieden. Dieses wird mit 3%iger Natronlauge aus der Säule gelöst und kann photometrisch als Sulfid oder mit Komplexon volumetrisch bestimmt werden. Es sind Trennungen bis zu den Verhältnissen Pb:Fe:Co:Ni:Cu:Mg:Ba: Sr = 1:2:35:70:10:500:4:2 ausführbar.

Literatur

^{1a} FLASCHKA, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953). — ^{1b} FLASCHKA, H., u. F. HUDITZ: diese Z. **137**, 172 (1952/53). — ^{2a} PYRIKI, C.: diese Z. **64**, 325 (1924). — ^{2b} RANDALL, M., u. M. N. SARQUIS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 2 (1935); vgl. diese Z. **108**, 45 (1937). — ³ ZIEGLER, M.: Angew. Chem. **71**, 522 (1959).

Dr. M. ZIEGLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstr. 8–10

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Fällung der Übergangsmetall-Ionen mit Metall- und Halbmetallsulfiden

Die Trennung des Kupfers von Blei mit Cadmiumsulfid

Von

MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 25. November 1960)

Die Abscheidung von Übergangsmetall-Ionen der sauren H₂S-Gruppe mit Sulfiden von Metallen oder Halbmetallen dieser Gruppe unter bestimmten p_H-Bedingungen ist insbesondere dann von Interesse, wenn hierdurch infolge der unterschiedlichen Löslichkeiten der einzelnen Sulfide Trennungen erzielt werden können.

Cadmiumsulfid, das unter den Sulfiden der H₂S-Gruppe die größte Löslichkeit aufweist und in schwach mineralaurer Lösung keine Zersetzung unter H₂S-Entwicklung erfährt, eignet sich zur Abscheidung

* Die photometrische Bestimmung würde mit dem Spektralphotometer PM Q II der Fa. Carl Zeiss durchgeführt.