

## SUSPENSION VON ANTIMON(III)-OXID ALS REAGENS ZUR SULFIDSEPARATION VON SULFIT IN WÄSSRIGER LÖSUNG

F. ČŮTA und M. UHROVÁ

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

Eingegangen am 6. April 1974

---

Es wurde die Wirksamkeit von wäßrigen Suspensionen des basischen Zinkcarbonats, des Cadmiumcarbonats und des Antimon(III)-oxids bei der Sulfidseparation in Gegenwart niedriger Sulfitkonzentrationen verglichen. Antimon(III)-oxid adsorbiert unter diesen Umständen von 0 bis 4% des anwesenden Sulfits, die Carbonatsuspensionen hingegen 60 bis 70%. Die Sulfitadsorption an den untersuchten Suspensionen wurde mittels der Freundlichschen Isotherme beschrieben. Es wurde eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der überprüften Adsorptionsmittel gesucht.

---

Bei der Bestimmung von Sulfit neben Sulfid werden die Sulfide meistens durch Fällen mit Salzen des Zinks (z. B.<sup>1</sup>), des Cadmiums (z. B.<sup>2</sup>), ggf. des Quecksilbers(II) (siehe<sup>3</sup>), des Wismuts(III) (siehe<sup>3</sup>), des Silbers (z. B.<sup>4</sup>) oder des Bleis(II) (z. B.<sup>5</sup>) abgetrennt. Als meistverwendbar erweist sich jedoch die Sulfidseparation mit Zink- und Cadmiumcarbonat (z. B.<sup>6</sup>), die das Sulfid binden, ohne daß dabei das Reagens selbst in Lösung überginge. Auch Antimon(III)-oxid wurde zur Separation des Sulfids von Sulfit mit Erfolg herangezogen<sup>7</sup>. Teilweise beschäftigte sich mit der Kopräzipitation des Sulfits mit Sulfid Kurtenacker in der Arbeit<sup>8</sup>, in der jedoch die Separation der Bestandteile nur bei höherer Sulfitkonzentration überprüft wurde. Die Vorgänge, die zu Sulfitverlusten bei der Sulfidbeseitigung in seinen höheren Konzentrationen führen, wurde jedoch bisher nicht systematisch untersucht.

In dieser Arbeit wird die Verwertung von wäßrigen Suspensionen des Antimon(III)-oxids zur Sulfidseparation in Gegenwart niedriger Sulfitkonzentrationen untersucht. Die Ergebnisse werden mit den Separationseigenschaften des basischen Zinkcarbonats und des Cadmiumcarbonats verglichen. Die analytische Einstellung zum Problem wird durch Verarbeitung der gewonnenen Ergebnisse auf Grund der Freundlichschen Isotherme ergänzt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Chemikalien und Lösungen

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate (Lachema, Merck), die Pufferlösungen wurden nach National Bureau of Standards<sup>9</sup> hergestellt. Das destillierte Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von  $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$  bei 20°C. Der Schwefelwasserstoff zur Herstellung der Natriumsulfidlösung wurde durch Zersetzen von mittels verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) Eisen(II)-sulfid gewonnen, mit einer gesättigten Bariumhydroxidlosung gereinigt und mit Glaswatte filtriert. Schwefeldioxid zur Herstellung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wurde einer Druckflasche entnommen und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Natriumsulfidlösung mit dem radioaktiven Schwefelisotopen ( $^{35}\text{S}$ ) wurde durch Reduktion der  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ -Lösung mit Kupferlingen in konz. Phosphorsäure hergestellt<sup>10</sup>. Die Natriumsulfid- und Sulfidlösungen wurden mittels einer  $10^{-4} \text{ M}$  ADTE-Lösung<sup>11</sup> stabilisiert.

## Verwendete Apparate und Methoden

Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode mittels des pH-Meters „Radelkis, Typ OP 205“ (Ungarn) gemessen. Für die azidimetrischen Titrationsdienste der Potentiograph E 436 (Metrohm, Schweiz). Die röntgenographische Analyse der festen Phasen der Suspensionen wurde mit Hilfe des Diffraktographen „Geigerflex“ (Rigaku-Denki, Japan) mit  $\text{Co-K}_\alpha$ -Strahlung und Fe-Filter durchgeführt. Für die radiometrischen Bestimmungen diente der Digitalrechner FH-49 (Frieseke-Höpfner, BRD), mit dem 2000 bis 5000 imp/min mit einer Präzision von 0,5–1,0% abgelesen werden können. Die Probe wurde in das GM-Rohr FHZ-15a der gleichen Firma mit einem Glimmer-Schlufenster ( $1,1 \text{ mg/cm}^2$ ) eingebracht. Die Oberfläche der Suspensionen wurde mit der Methode der Stickstoff-Warmedesorption gemessen<sup>12</sup>. Zur thermographischen Analyse der untersuchten Substanzen diente die übliche Behandlung mit einer Waage von 0,1 mg Empfindlichkeit und mit einem Schreiber. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Suspensionen wurde mit der üblichen Laboratoriumseinrichtung gemessen, die Zeit wurde auf einer Stoppuhr mit einer Genauigkeit von 0,1 s abgelesen. Das Natrium wurde mit Hilfe des Zeiss-Flammenphotometers „Modell III“ bestimmt. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 100 Schwingungen/min mechanisch geschüttelt.

*Herstellung der Suspensionen.* Die Carbonatsuspensionen wurden nach Kurtenacker hergestellt<sup>6</sup>. Die Suspension des basischen Zinkcarbonats wurde folgendermaßen hergestellt: 25,00 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden in 200 ml Wasser gelöst und unter Rühren langsam mit 200 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Cadmiumcarbonatsuspension wurde auf folgende Weise bereitet: 36,00 g  $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  wurden in 200 ml Wasser gelöst, worauf 200 ml 10%ige Natriumcarbonatlösung zugegeben wurden.

Nach Vermischen der reagierenden Lösungen wurde jede Suspension 10 Minuten geschüttelt. Nach der Sulfidseparation wurden 10,0 ml eben geschüttelte und stets frisch hergestellte Suspension abgemessen. 10 ml Zinksuspension enthielten 1,14 g, Cadmiumsuspension 1,28 g Trockensubstanz.

Die Antimon(III)-oxidsuspension wurde folgendermaßen hergestellt: Antimon(III)-oxid wurde durch Lösen von 50,0 g  $\text{K}[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot \text{Sb}(\text{OH})_2] \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$  in 500 ml Wasser gewonnen, die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, filtriert und in der Hitze mit 25%igem Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Antimon(III)-oxid wurde abfiltriert, gewaschen und bei 110°C getrocknet. Seine Suspension wurde durch Schütteln von 4,0 g Präparat mit 10 ml Wasser hergestellt. Es kamen auch handelsübliche, analysenreine Präparate zur Anwendung.

TABELLE I

Zusammensetzung der festen Phasen der Carbonatsuspensionen

Suspension	Zusammensetzung der festen Phase, %					
	CO <sub>2</sub>	(OH + CO <sub>2</sub> )	Zn, ggf. Cd	Na	SO <sub>4</sub>	pH
Basisches Zinkcarbonat, frisch	23,61	32,44	39,38	6,02	10,21	7,10
Basisches Zinkcarbonat, nach 24 Stunden	26,50	34,70	50,62	1,84	0,00	9,20
Cadmiumcarbonat, frisch	22,92	24,12	58,28	1,98	6,60	10,25
Cadmiumcarbonat, nach 24 Stunden	23,28	24,52	60,73	1,54	3,25	10,40

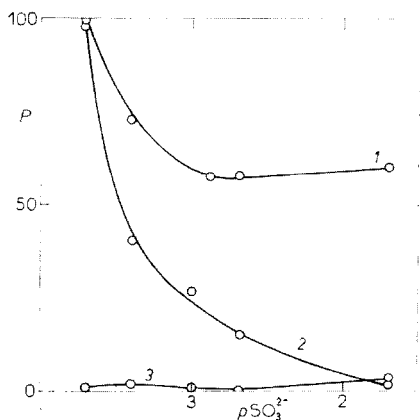


ABB. 1

Sulfitverluste durch Kopräzipitation in Abwesenheit von Sulfid

1 Suspension des basischen ZnCO<sub>3</sub>, 2 CdCO<sub>3</sub>, 3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. P = SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Verlust in %. pSO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = negativer Logarithmus der ursprünglichen Sulfitkonzentration.

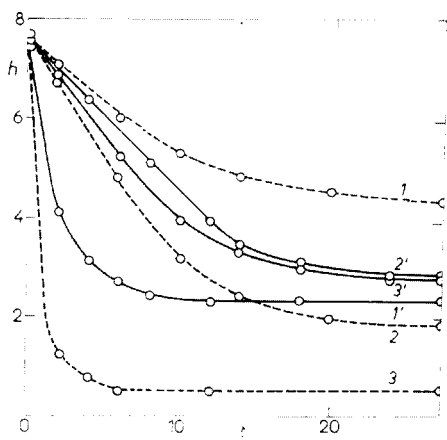


ABB. 2

Sedimentationsgeschwindigkeit von frisch hergestellten Suspensionen und von Suspensionen mit separiertem Sulfid

1 Basisches ZnCO<sub>3</sub>, 1' basisches ZnCO<sub>3</sub> mit separiertem Sulfid, 2 CdCO<sub>3</sub>, 2' CdCO<sub>3</sub> mit separiertem Sulfid, 3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3' Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit separiertem Sulfid. h = Kolonnenhöhe der festen Phase, cm, t = Sedimentationsdauer, min.

*Analyse der Suspensionen.* In der Trockensubstanz der einerseits frisch, andererseits nach 24stündigem Abstehen hergestellten Carbonatsuspensionen wurde der  $\text{CO}_2$ -Gehalt gravimetrisch, die Gesamtalkalität (Carbonat und basisches Salz) mittels potentiometrischer Titration, Zink und Cadmium chelatometrisch und Natrium mittels Flammenphotometrie bestimmt; der pH-Wert wurde gemessen (Tab. I).

Am langsamsten sedimentiert die Suspension des basischen Zinkcarbonats, dann die Cadmiumcarbonatsuspension und am schnellsten die des Antimon(III)-oxids. Das durch das basische Zinkcarbonat adsorbierte Sulfid beschleunigt seine Sedimentation. Wird es jedoch vom Cadmiumcarbonat oder Antimon(III)-oxid adsorbiert, wird die Sedimentationsdauer der Suspensionen verlängert.

In den Antimon(III)-oxidpräparaten wurde der Antimongehalt jodometrisch, das Natrium mittels Flammenphotometrie bestimmt, während der pH-Wert seiner wäßrigen Suspension unmittelbar nach der Herstellung und nach 24 Stunden gemessen wurde (Tab. II).

Wenn nicht anders angeführt, wurden sämtliche Bestimmungen dreimal wiederholt und aus den Werten die Mittelwerte berechnet.

Die Zusammensetzung der Zinksuspension ändert sich im Laufe der Zeit. In der Lösung über der festen Phase wurde sofort nach der Herstellung  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{M-Zn}^{2+}$ , nach 24 Stunden nur  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{M-Zn}^{2+}$  gefunden. Die  $\text{Cd}^{2+}$ -Konzentration im Filtrat der Cadmiumcarbonatsuspension behielt in beiden Fällen den Wert  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{M-Cd}^{2+}$  bei. Aus den Antimon(III)-oxidpräparaten erwies sich das  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  der eigenen Herstellung als am reinsten. Die Änderung der pH-Werte der Suspensionen im Intervall von 24 Stunden deutet auf die unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeit hin.

*Thermographische Analyse der festen Phasen aus den Suspensionen.* Wie der Verlauf der thermogravimetrischen Kurven der aus den Suspensionen gewonnenen Trockensubstanz zeigte, stehen Zusammensetzung und Verhalten der Cadmiumcarbonat- und Antimon(III)-oxidsuspensionen bei erhöhten Temperaturen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>13</sup>. Die Trockensubstanz aus der frischen Suspension des basischen Zinkcarbonats verhielt sich unterschiedlich. Ihre Kurve ist in der Literatur nicht angeführt.

#### Adsorption des Sulfids durch die Suspensionen

Lösungen mit steigender Natriumsulfidkonzentration in Gegenwart von ÄDTE wurden 10 Minuten mit den einzelnen Suspensionen geschüttelt, worauf im Filtrat das verbleibende Sulfid jodometrisch bestimmt wurde.

Wie die Ergebnisse zeigten, werden von 10 ml Suspension des basischen Zinkcarbonats und des Cadmiumcarbonats das gesamte Sulfid bis zu 0,81 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$  in 30 ml Lösung adsorbiert. Die Suspension von 4,0 g Antimon(III)-oxid trennt beim pH-Wert 7,43 bis zu 0,8 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$  in 30 ml Lösung, beim pH-Wert 8,33 bis zu 0,70 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$  im gleichen Volumen. Mit geringerer  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Menge, gleich wie in der Lösung vom pH-Wert 9,24, erwies sich die Sulfidseparation als unvollständig.

#### Adsorption des Sulfits durch die Suspensionen

Es wurde analog wie bei der Adsorption des Sulfids vorgegangen. Jede Bestimmung wurde dreimal wiederholt, die Ergebnisse sind in Abb. 1 veranschaulicht.

Die größten Sulfitverluste in Abwesenheit von Sulfid erfolgen bei der Suspension des basischen Zinkcarbonats. Wesentlich geringer ist die Sulfitsorption bei der Cadmiumcarbonat-

suspension. Die Sulfitabnahme durch Adsorption an  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Konzentrationsgrenzen von  $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  bis  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  ist im Vergleich mit beiden Carbonatsuspensionen unwesentlich.

## ERGEBNISSE

### *Dispersitätsgrad der reinen Suspensionen und der Suspensionen nach Adsorption des Sulfids*

Zur Beurteilung, bis zu welchem Grad vom an der festen Phase ausgeschiedenen Sulfid bei der Separation der Verteilungsgrad der Suspension beeinflusst wird, wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit der Suspensionen in Gegenwart von Sulfid ermittelt und mit der Sedimentationsgeschwindigkeit der reinen Suspensionen verglichen (Abb. 2).

### *Kopräzipitation des Sulfits bei Abtrennung des Sulfids durch Suspensionen*

Die Sulfitverluste bei Abtrennung des Sulfids aus ihren Gemischen mittels der untersuchten Suspensionen wurden durch jodometrische Titrations (für  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 2 \cdot 10^{-4}\text{M} - 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) und mit Hilfe der radiometrischen Methode (für  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 10^{-5}\text{M} - 10^{-6}\text{M}$ ) ermittelt. Die relative Standardabweichung bei der jodometrischen Sulfitbestimmung in der Konzentration von  $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  betrug 6,6% und bei der Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  0,5%. Die radiometrische Sulfitbestimmung in Konzentrationen von  $10^{-5}\text{M} - 10^{-6}\text{M}$  wurde mit einer relativen Standardabweichung von 1,8% durchgeführt.

Die Kopräzipitation des Sulfits bei der Sulfidseparation wurde in zwei Versuchsreihen überprüft. In der ersten war die Sulfidkonzentration und das Volumen der

TABELLE II

Zusammensetzung des Antimon(III)-oxidpräparats

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Präparate	Sb %	Na %	pH der Suspension <sup>a</sup>	
			frisch	nach 24 Stunden
Eigene Herstellung	81,87 <sup>b</sup>	0,00	9,96	7,89
Merck p.a.	81,03	0,97	7,62	6,49
Lachema p.a.	80,20	3,28	8,33	8,77

<sup>a</sup> 4,0 g Präparat und 30 ml Wasser wurden 10 Minuten geschüttelt; <sup>b</sup> für Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet 83,54% Sb.

zugegebenen Suspensionen konstant ( $c(\text{Na}_2\text{S}) = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , durchschnittlicher Gehalt an Trockensubstanz in 10 ml Suspension des basischen Zinkcarbonats 1,2 g, bei der Cadmiumcarbonatsuspension 1,3 g, bei der Antimon(III)-oxidsuspension 4,0 g). Die Natriumsulfitkonzentration wurde so abgeändert, daß sich das Verhältnis  $c(\text{HS}^-) : c(\text{SO}_3^{2-})$  von 1 : 1 bis 1000 : 1 bewegte.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Sulfitabnahme in Abhängigkeit von der Gewichtsmenge der in die Lösung zugegebenen festen Phase untersucht. Bei konstanter Sulfitkonzentration ( $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ) wurde das Sulfid aus seiner  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$  und  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$  Lösung mit 5 ml, 10 ml und 20 ml Suspension vom durchschnittlichen Trockensubstanzengehalt bei den Carbonatsuspensionen von 0,5 g, 1,3 g und 2,0 g, bzw. 2,0 g, 4,0 g und 6,0 g bei der Antimon(III)-oxidsuspension separiert.

Unter Verwendung der Jodometrie wurden die Gemische der ersten Versuchsreihe bis zum Verhältnis  $c(\text{HS}^-) : c(\text{SO}_3^{2-}) = 100 : 1$ , gleich wie alle Gemische der zweiten Versuchsreihe, gemessen. Bei der Sulfidseparation mit Antimon(III)-oxid wurden nur die Gemische gemessen, in denen das Molverhältnis  $\text{HS}^- : \text{SO}_3^{2-} = 20 : 1$ ,  $50 : 1$ ,  $100 : 1$  betrug, da durch die verwendete Pufferlösung bei gleichzeitiger Aufrechterhal-

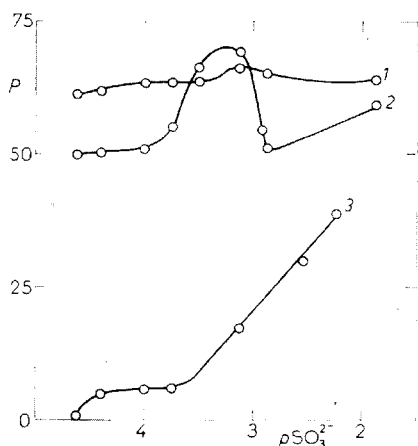


ABB. 3

Sulfitverluste durch Kopräzipitation bei der Sulfidseparation

1 Suspension des basischen  $\text{ZnCO}_3$ , 2  $\text{CdCO}_3$ , 3  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .  $P = \text{SO}_3^{2-}$ -Verlust in %.  $p\text{SO}_3^{2-}$  = negativer Logarithmus der ursprünglichen Sulfitkonzentration.

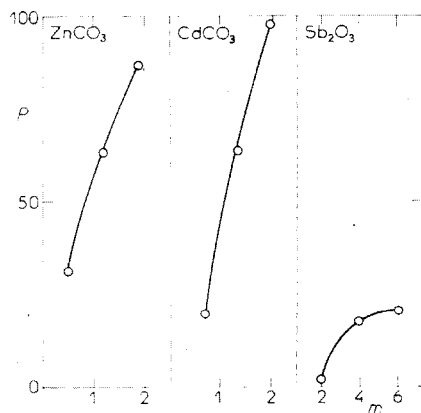


ABB. 4

Abhängigkeit des Anteils des koprazipitierten Sulfits von der Menge der zur Sulfidseparation verwendeten festen Phase

1 Suspension des basischen  $\text{ZnCO}_3$ , 2  $\text{CdCO}_3$ , 3  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .  $P = \text{SO}_3^{2-}$ -Verlust in %,  $m$  = Gewichtsmenge der festen Phase (g) auf 30 ml Lösung.

tung des gesamten Mischvolumens von 30 ml der pH-Wert nicht auf 8,33 stabilgehalten werden konnte.

Zufolge der Empfindlichkeit der radiometrischen Methode konnten die Kopräzipitationsverluste des Sulfites auch bei Gemischen, bei denen das Molverhältnis  $\text{HS}^- : \text{SO}_3^{2-}$  1000 : 1 betrug, festgestellt werden.

Der Anteil des adsorbierten Sulfites bei der Sulfidseparation wurde unter Verwendung der Jodometrie stets fünfmal für jedes Verhältnis, bei Verwendung der Radiometrie immer zweimal bestimmt. Die ermittelten Verlustprozente sind in Abb. 3 veranschaulicht.

Wie die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zeigten (Abb. 4), ist die Menge des kopräzipitierten Sulfites bei der Sulfidseparation mit beliebiger Suspension auch von der Menge der festen Phase in den verwendeten Suspensionen abhängig.

#### *Röntgenographische Diffraktionsanalyse der festen Phasen aus den Suspensionen*

Die Röntgenogramme der festen Phase aus der frischen Suspension des basischen Zinkcarbonats und aus der Suspension nach 24 Stunden unterscheiden sich markant voneinander. Wie die größere Anzahl der Diffraktionslinien der festen Phase aus der frischen Suspension zeigt, ist diese Phase nicht homogen. Erst mit der Zeit geht sie, wie die geringere Anzahl der Diffraktionslinien andeutet, in eine Verbindung mit einfachem stöchiometrischen Verhältnis über. Sowohl die frische, wie auch die 24 Stunden alte, feste Phase der Cadmiumsuspension weisen auf Grund der Diffraktionsanalyse eine identische Phasenzusammensetzung auf. Beim Antimon(III)-oxidpräparat handelt es sich auf Grund der Diffraktionslinien um ein Gemisch von Senarmontit und Valentinit<sup>14</sup>.

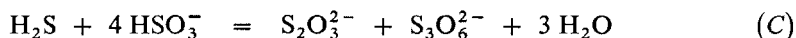
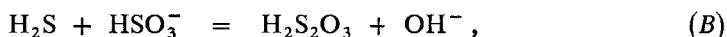
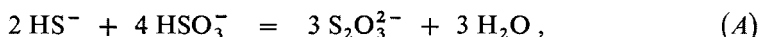
Auf den Röntgenogrammen der nach der Sulfidseparation isolierten festen Phasen der Carbonatsuspensionen können im Bereich der intensivsten ZnS-, bzw. CdS-Linie Diffusionsmaxima beobachtet werden<sup>14</sup>. Diese Maxima können amorphen Sulfiden der angeführten Metalle zugesprochen werden. Sulfit wurde in keiner der festen Phasen der Carbonatsuspensionen röntgenographisch nachgewiesen. Die feste Phase des Antimon(III)-oxids nach der Sulfidseparation unterscheidet sich auf Grund des Röntgenogramms nicht von der festen Phase des ursprünglichen Antimon(III)-oxids. Sulfit wurde in seinem Gitter deshalb nicht gefunden, weil sich die entsprechenden Diffraktionslinien des Antimon(III)-sulfids<sup>14</sup> mit den Linien des reinen Antimon(III)-oxids decken. Auch Sulfit wurde zufolge seiner geringfügigen Menge im Antimon(III)-oxidgitter nicht festgestellt.

#### **DISKUSSION**

Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Höhe der Sulfitverluste bei der Sulfidseparation mittels basischen Zinkcarbonats von seiner Konzentration unabhängig. Bei Gemi-

schen mit dem Molverhältnis  $\text{HS}^- : \text{SO}_3^{2-} = 1000 : 1, 100 : 1, 50 : 1$  und  $20 : 1$  bei der Konzentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{M-Na}_2\text{S}$  und  $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$  bis  $2 \cdot 10^{-2} \text{M-Na}_2\text{SO}_3$  betragen die Sulfitdurchschnittsverluste 64% bis 72%. Bei der Sulfidseparation mit Cadmiumcarbonat unter gleichen Konzentrationsverhältnissen wurden sukzessive 50%–73% Sulfit kopräzipitiert.

Zur Abtrennung des Sulfids mittels einer Antimon(III)-oxidsuspension mußte der pH-Wert der Lösung auf 8,3, bzw. 7,4 eingestellt werden. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit des Verlaufs der Reaktionen<sup>15</sup>



wurde die Zusammensetzung des Systems Sulfid–Sulfit bei pH-Werten 7,4 und 8,3 berechnet. Bei  $c(\text{Na}_2\text{S}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$  und  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 5 \cdot 10^{-4}$ , die bei den Separationsversuchen verwendet wurden, sind die einzelnen Ionenformen folgendermaßen vertreten: Beim pH = 7,43 befindet sich in der Lösung 80%  $\text{HS}^-$  und 20%  $\text{H}_2\text{S}$  aus der ursprünglichen Sulfidkonzentration, 72%  $\text{SO}_3^{2-}$  neben 28%  $\text{HSO}_3^-$  aus der ursprünglichen Sulfitkonzentration. Beim pH-Wert 8,33 befinden sich in der Lösung 100%  $\text{HS}^-$ , 96%  $\text{SO}_3^{2-}$  und 4%  $\text{HSO}_3^-$  aus den ursprünglichen Konzentrationen der entsprechenden Salze. Da beim pH-Wert 8,33 die  $\text{HSO}_3^-$ -Konzentration siebenmal niedriger ist als beim pH-Wert 7,43 und die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration praktisch vernachlässigbar ist, sind beim pH-Wert 8,33 die Bedingungen für eine fallweise Reaktion zwischen  $\text{HS}^-$ , bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HSO}_3^-$  ungünstig. Aus diesem Grund wurden die Sulfide mit Antimon(III)-oxid beim pH-Wert 8,3 separiert.

Die Verwendung von Antimon(III)-oxid zur Separation des Sulfids von Sulfit führte beim Vergleich mit den Carbonatsuspensionen zu wesentlich niedrigeren Sulfitverlusten. In Gemischen mit dem Molverhältnis  $\text{HS}^- : \text{SO}_3^{2-} = 1000 : 1$  sank die Sulfitkonzentration durch die Sulfidseparation praktisch nicht ab. Beim Molverhältnis 100 : 1 für  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{M}$  neben  $c(\text{Na}_2\text{S}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$  betragen die Sulfitverluste 7 bis 10%. Beim Molverhältnis  $\text{HS}^- : \text{SO}_3^{2-} = 50 : 1$  für die angeführten Konzentrationen wurden 19% bis 20% kopräzipitiert. Bei Gemischen mit dem Molverhältnis  $\text{HS}^- : \text{SO}_3^{2-} = 20 : 1$  adsorbierte Antimon(III)-oxid 34%–41% des anwesenden Sulfits. Durch Verwendung von Antimon(III)-oxid können also beim Vergleich mit den Carbonatsuspensionen die Sulfitverluste bei der Sulfidseparation wesentlich vermindert werden. Es kommt allerdings auf die Gewichtsmenge des verwendeten  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  an, das hier so gewählt wurde, daß 0,7 mmol Natriumsulfid verlässlich adsorbiert wurden.



Das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Suspensionen bei der Kopräzipitation des Sulfit allein hängt zum Großteil mit der Größe der spezifischen Oberfläche der verwendeten festen Phasen zusammen. Beim basischen Zinkcarbonat betrug die spez. Oberfläche  $46,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , beim Cadmiumcarbonat  $42,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , beim Antimon(III)-oxid nur  $2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Wie der unterschiedliche Grad der Sulfitkopräzipitation durch die festen Phasen der Carbonatsuspensionen, deren Oberflächen sich voneinander wenig unterschieden, zeigt, handelt es sich bei ihnen wahrscheinlich nicht nur um eine physikalische, sondern auch um eine chemische Adsorption.

Mit Rücksicht darauf, daß in der vorliegenden Arbeit die Adsorption des Sulfit aus seinen verdünnten Lösungen und im engen Konzentrationsbereich untersucht wurde, war die Sulfitmenge, die in Gegenwart von Sulfid durch die einheitliche Menge einer beliebigen der untersuchten festen Phasen fast linear proportional der Sulfitgleichgewichtskonzentration. Die erwähnte Abhängigkeit wurde daher mit Hilfe der Freundlichschen Isotherme

$$a = k \cdot c^{1/n}$$

beschrieben, wo  $a$  die adsorbierte Sulfitmenge durch die Gewichtseinheit des Adsorbenten,  $c$  das Konzentrationsgleichgewicht des Sulfit in der Lösung nach der Adsorption bedeuten und  $k, n$  individuelle Konstanten für das gegebene Adsorptiv und Adsorbent vorstellen.

Der Ausdruck der Freundlichschen Isotherme wurde auf die geradlinige Form überführt und aus ihr wurden die Werte der Koeffizienten  $k, n$  mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Nach ihrer Einsetzung in die ursprüngliche Form

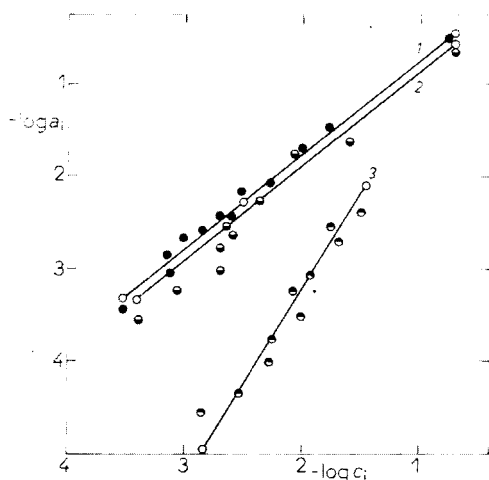


ABB. 5

Approximation der gemessenen Sulfitadsorption durch die Freundlichsche Isotherme

1 Suspension des basischen  $\text{ZnCO}_3$ , 2  $\text{CdCO}_3$ , 3  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .  $c_i$  die gemessenen Werte,  $a_i$  die aus  $c_i$  berechneten Werte.

der Freundlichschen Isotherme wurden die  $a$ -Werte für das gemessene  $c_i$  gewonnen und mit den gefundenen  $a_i$ -Werten verglichen. Zur Beurteilung des Annäherungsgrades der Freundlichschen Isotherme an die Versuchsergebnisse wurde die statistische Streuungsschätzung  $s_0$  der gefundenen  $a_i$ -Werte um die Regressionsfunktionen (Abb. 5) berechnet. Beim basischen Zinkcarbonat betrug  $s_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ , beim Cadmiumcarbonat belief sich  $s = 6,1 \cdot 10^{-3}$  und beim Antimon(III)-oxid  $s_0 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ .

Aus dem Wert der Konstanten  $n$  kann zu Orientierungszwecken auf den Mechanismus der Sulfitkoprazipitation durch die einzelnen Separationsmittel geurteilt werden. Bei der Carbonatsuspension war der Wert  $n$  nahe 1, wodurch auf den Umstand hingedeutet wird, daß bei diesen Substanzen bei der Sulfitkoprazipitation die Bildung isomorpher Gemische über der physikalischen Oberflächenadsorption überwiegt. Der niedrige  $n$ -Wert beim Antimon (III)-oxid ( $n = 0,4721$ ) deutet lediglich darauf hin, daß die Oberflächenadsorption, wo die Antimon(III)-sulfitbildung von keiner physikalisch-chemischen Bindung des Sulfits begleitet wird, nur im geringen Maß zur Geltung kommt.

*Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. V. Seidl, Mineralogisches Institut, für die Durchführung der röntgenometrischen Messungen und RNDr. J. Cífek, Institut für Kernforschung, Prag - Řež, für die Ermöglichung der radiometrischen Bestimmungen unseren Dank aus.*

#### LITERATUR

1. Pomeroy R.: Anal. Chem. 26, 571 (1954).
2. Kurtenacker A., Bittner K.: Z. Anal. Chem. 73, 328 (1928).
3. Feigl F.: *Spot Tests in Inorganic Analysis*. Elsevier, Amsterdam 1958.
4. Karchner J. H., Walker M. T.: Anal. Chem. 27, 37 (1955).
5. Mangan J. L.: New Zealand J. Sci. Technol 308, 323 (1949); Chem. Abstr. 45, 5069 (1951).
6. Kurtenacker A.: *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels*. Enke, Stuttgart 1938.
7. Čůta F., Ševela M.: diese Zeitschrift 13, 267 (1948).
8. Kurtenacker A., Wollak R.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 161, 201 (1907).
9. Bates R. G.: J. Research NBS 66 A, 179 (1968).
10. Fernelius C.: *Inorganic Syntheses*, Vol. II., S. 162. McGraw-Hill, New York 1946.
11. Zurlo N., Griffini A. M.: Med. Lavoro 53, 330 (1962).
12. Patzelová V.: Chem. průmysl 21, 134 (1971).
13. Duval C.: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Elsevier, London 1953.
14. Kitajgorodskij A. J.: *Rentgenostrukturnyj Analiz Melkokristaličeskich i Amorfných Tel.* Gos. Izd. Techn. - Teor. Lit., Moskau 1952.
15. Stamm H., Göhring M.: Angew. Chem. 58, 52 (1945).

Übersetzt von K. Grundfest.