

Potentiometrische Verfolgung der Hydroxydfällung

Von

ERICH HAYEK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien,
Anorganische Abteilung

(Mit 1 Textfigur)

(Eingelangt am 20. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1934)

Die genaue Kenntnis der Vorgänge bei der Fällung von Metallhydroxyden ist für die analytische Chemie von großer Wichtigkeit. Diese Kenntnis ist nicht nur richtunggebend für die alkalische Fällung zum Zwecke einer gravimetrischen Bestimmung, sondern auch für die Neutralisation jeder sauren Metallsalzlösung und besonders für den Versuch einer alkalimetrischen Bestimmung eines Metalls. Bei allen diesen Reaktionen macht sich der Einfluß des Anions mehr oder weniger unangenehm bemerkbar, da das Hydroxyd kaum jemals ganz davon frei erhalten wird. Im folgenden sollen nun die Bedingungen diskutiert werden, unter denen es möglich ist, Fällungsprodukte definierter Zusammensetzung zu erhalten, und Beispiele an Hand potentiometrischer Titrations in Metallsalzlösungen gegeben werden, welche für eine praktische Auswertung geeignet sind.

Derartige Titrations sind schon von mehreren Autoren ausgeführt worden¹, besonders von H. T. S. BRITTON². Diese Ergebnisse können aber, unter anderem wegen der Vernachlässigung des Einflusses des Anions, teilweise nur als grobe Annäherung gelten, wie weiter unten genauer erörtert wird. Nicht besprochen wird hier der Einfluß der Adsorption, welche zeitweilig als alleinige Ursache der wechselnden Zusammensetzung der Hydroxydfällungen betrachtet wurde³.

Zum Verständnis dieser Reaktionen ist zunächst wesentlich, daß Verbindungen zwischen Metallsalz und Hydroxyd, welche als Zwischenprodukt der Hydroxydfällung meistens auftreten und als „basische Salze undefinierter Zusammensetzung“ bekannt sind, be-

¹ Literatur bei H. u. W. BILTZ, *Quantitative Analyse* 1930, S. 57.

² *Journ. Chem. Soc. London* 127, 1925, S. 2148 ff.

³ Vgl. I. M. KOLTHOFF, *Maßanalyse*, Bd. I., 1930, S. 170.

sonders bei den zweiwertigen Metallen leicht in wohldefinierter kristallisierter Form aus Metallsalz und Oxyd in wässriger Lösung hergestellt und ihre Existenzgebiete mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden exakt festgelegt werden können. Solche Untersuchungen⁴ zeigten nun, daß im allgemeinen in den verdünntesten Lösungen das Hydroxyd stabil ist, in den konzentrierteren basische Salze (B. S.) mit abnehmendem Hydroxydgehalt. Die untere Gleichgewichtskonzentration eines B. S., d. h. die einzige Salzkonzentration, bei welcher nach der Phasenregel im System Metalloxyd-Salz-Wasser B. S. und Hydroxyd gleichzeitig stabil sind, zeigt direkt an, welche Zusammensetzung (B. S. oder Hydroxyd) das erste Fällungsprodukt bei Zusatz von OH' zur reinen Salzlösung haben muß. Für Zinkchlorid gilt z. B. (bei 40°), daß bis zur Normalität 0.146 das Hydroxyd, von da bis 13.5 *n* das $\frac{4}{5}$ -basische Salz $4 \text{ Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei höheren Konzentrationen das $\frac{1}{2}$ -basische $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ stabil ist. Es wird also beim Zusatz von Hydroxydion zu einer reinen Zinkchloridlösung entsprechend diesen Grenzwerten Hydroxyd oder B. S. fallen. Die strukturelle Übereinstimmung solcher Fällungsprodukte mit auf anderem Wege hergestelltem B. S. wurde von W. FEITKNECHT⁵ röntgenographisch festgestellt.

Derselbe Autor hat ferner nachgewiesen⁶, daß es möglich ist, für die B. S. ebenso wie für andere schwerlösliche Salze Löslichkeitsprodukte abzuleiten. Daraus ergibt sich, daß der Beginn der Ausfällung eines B. S. nicht nur von der Hydroxydionkonzentration (besser der Aktivität) und, wie oben gezeigt, von der Metallionkonzentration, sondern auch von der Konzentration des Anions abhängt. Diese Abhängigkeit macht sich in hohem Maße bei schwächer basischen Salzen wie beim $\frac{1}{2}$ -basischen Bleichlorid $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCl}_2$ bemerkbar, dessen Löslichkeitsprodukt definiert ist durch $L = [a\text{Pb}^{++}]^2 \cdot [a\text{OH}']^2 \cdot [a\text{Cl}']^2$, weniger bei stark basischen Verbindungen wie bei dem obigen Zinksalz, wo die Chlorionkonzentration nur in einer vergleichsweise niederen Potenz auftritt: $L = [a\text{Zn}^{++}]^5 \cdot [a\text{OH}']^8 \cdot [a\text{Cl}']^2$.

Es ist also die Zusammensetzung des entstehenden B. S. außer von der Metallsalzkonzentration auch von der Konzentration des etwa gleichzeitig vorhandenen Salzes mit gleichem Anion abhängig, bzw. von vorhandener gleichioniger freier Säure, welche

⁴ E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 207, 1931, S. 41; 210, 1933, S. 241; 216, 1934, S. 315.

⁵ W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta 16, 1933, S. 1302.

⁶ l. c.

vor der Ausfällung neutralisiert wird. Es ist infolgedessen möglich, ein Metall als basisches Salz auszufällen, auch dann, wenn bei Zusatz des Alkalis wegen zu geringer Salzkonzentration nur Hydroxyd fallen sollte (wie in dem oben angeführten Falle des Zinkchlorides aus unter 0.147 *n* Lösungen), wenn man genügend Anion zusetzen kann, so daß das Löslichkeitsprodukt des B. S. überschritten wird.

Es wird ferner auch in den Fällen, wo zwar zu Beginn der Fällung das *L* des B. S. überschritten, durch Verschwinden der Metallionen aber bald nicht mehr erreicht wird, durch Zusatz eines bestimmten Anions die praktisch vollständige Ausfällung eines Metalles als B. S. möglich sein.

Die Hydroxylionenkonzentration, bei welcher die Fällung eines Metallions beginnt, wird im allgemeinen für jedes seiner Salze verschieden sein und außerdem von der Konzentration⁷ von Metall und Anion abhängen. Der Einfluß des Anions wird nur in den seltenen Fällen ganz verschwinden, wo als erste Fällung nicht B. S., sondern gleich Hydroxyd auftritt (z. B. bei den Salzen des Magnesiums), d. h. wenn das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxydes früher erreicht wird als das des basischen Salzes.

An dieser Stelle sei kurz auf die oben erwähnten Arbeiten von H. T. S. BRITTON eingegangen. Dieser Autor hat in mehreren Veröffentlichungen über elektrometrische Verfolgung der Hydroxydfällung berichtet und kommt zu dem Schluß⁸, daß die Wasserstoffionenkonzentration beginnender Fällung unabhängig sei vom Anion und wenig beeinflusst werde von der Metallsalzkonzentration. Nach obigen Feststellungen sind diese Beobachtungen zumindest ungenau. Für die Fällungsgebiete von basischen Bleisalzen aus Chlorid und Nitratlösung beträgt der Unterschied z. B. etwa zwei Zehnerpotenzen der Wasserstoffionenkonzentration. (Dies kann aus dem unten abgebildeten Diagramm entnommen werden, welches für die Differenz der Potentialwerte von gleichkonzentrierten Bleichlorid- und -nitratlösungen, bei beginnender Fällung, gegen eine Kalomelektrode etwa 100 Millivolt anzeigt, entsprechend einem Unterschied im p_h von zwei Stufen. Das basische Bleibromid fällt aus noch stärker saurer Lösung. Da die entsprechenden Versuche teilweise mit einer Sauerstoffelektrode ausgeführt wurden, sind absolute Angaben über das p_h des Fäl-

⁷ Der Einfluß der Konzentration wurde schon von I. M. KOLTHOFF und T. KAMEDA bei $ZnSO_4$ festgestellt. Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1931, S. 837.

⁸ l. c. S. 2120.

lungsgebietes nicht möglich.) Fällungsgebiete für die Hydroxyde anzugeben ist überhaupt in sehr vielen Fällen unmöglich, da die ersten Fällungsprodukte sehr häufig B. S. sind, so bei Hg- und Pb-Salzen immer, ferner bei CuSO_4 , CdSO_4 , NiCl_2 , CoCl_2 usw. Auf der Nichtbeachtung dieser Tatsachen beruht auch die mangelnde Übereinstimmung der von BRITTON berechneten Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde mit den Werten anderer Autoren (vgl. FEITKNECHT l. c.).

Schließlich ist es auch nicht zulässig, aus dem Nichtauftreten eines B. S. während der Fällung mit NaOH auf dessen Nichtexistenz zu schließen, wie dies in einer anderen Veröffentlichung desselben Autors⁹ geschehen ist. So existiert außer dem $\frac{2}{3}$ -basischen Kupferchlorid sehr wohl auch ein $\frac{1}{2}$ -basisches $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, welches aber nur aus konzentrierten CuCl_2 -Lösungen entstehen kann¹⁰, da nur da sein großes Löslichkeitsprodukt erreicht wird.

Um ein Metall in Form eines B. S. mit potentiometrischer Indikation bestimmen zu können, müssen außer der Forderung, daß praktisch alles Metall als B. S. ausfällt, noch andere Voraussetzungen erfüllt sein. Vor allem muß das B. S. gegen Lauge eine gewisse Beständigkeit zeigen, da sonst nach der vollständigen Ausfällung bei weiterem Zusatz von Hydroxylion eine Umwandlung des B. S. in Hydroxyd stattfindet, was eine Verwischung des Potentialsprunges zur Folge hätte. Ferner darf das Fällungsgebiet nicht zu nahe bei dem erreichbaren alkalischen bzw. saueren Grenzgebiet liegen, wie dies z. B. einerseits bei den Erdalkalien, andererseits beim Eisen der Fall ist, da sonst der End- bzw. der Anfangssprung der Fällung zu unscharf wird, besonders weil bei derartigen Titrationen in verdünnter Lösung mit unter 0.1 *n* NaOH gearbeitet werden muß.

Versuche.

Zur Ausführung der Titrationen in Bleisalzen wurde zuerst die Antimonelektrode nach UHL und KESTRANEK¹¹ verwendet und im geschlossenen Gefäß unter Durchleiten von Stickstoff titriert. In dem *Diagramm* ist außer den zugefügten Kubikzentimetern NaOH die Potentialdifferenz in Millivolt gegen eine zweite Antimonelektrode in 0.1 *n* Natronlauge, ebenfalls mit N_2 gerührt, ange-

⁹ H. T. S. BRITTON, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 2796.

¹⁰ E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 210, 1933, S. 241.

¹¹ A. UHL und W. KESTRANEK, Monatsh. Chem. 44, 1924, S. 29, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (11b) 132, 1923, S. 29.

geben. Kurve 1 zeigt die Titration einer 0.0521 *n* Bleichloridlösung mit 0.0485 *n* Natronlauge. Die Fällung beginnt sofort bei einem p_h zwischen 4 und 5, dieses ändert sich während der Fällung nur wenig und springt nach der Beendigung um etwa fünf p_h Stufen. Kurve 2 zeigt dasselbe in einer mit HNO_3 und etwas KNO_3 ver-

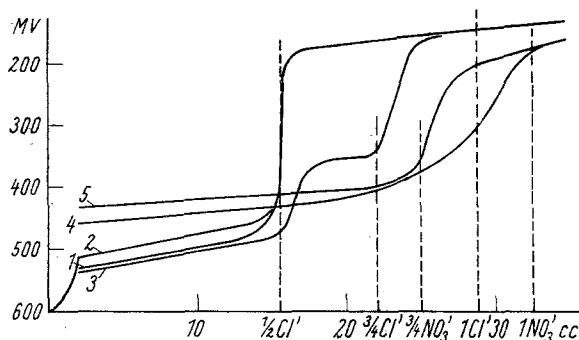


Fig. 1.

setzten Lösung. Der Sprung nach Bildung des $\frac{1}{2}$ -basischen Salzes ist in beiden Fällen sehr scharf und kann gut zur Bestimmung des Bleies benützt werden, noch besser eignet sich dazu das Rhodanid, wie weiter unten beschrieben wird. Kurve 3 zeigt eine Versuchsreihe, in welcher Bleichlorid der Normalität wie bei 1 mit verschiedenen Mengen NaOH je 4 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt wurde. Das $\frac{1}{2}$ -basische Salz ist gegen einen größeren Überschuß von Lauge nicht stabil und geht in das $\frac{3}{4}$ -basische über.

Kurve 4 zeigt die Titration in einer 0.0583 *n* Bleinitratlösung. Sie verläuft flach und läßt keinen scharfen Sprung erkennen, da zunächst basisches Bleisalz entsteht, nach einiger Zeit aber das Löslichkeitsprodukt des Bleihydroxyds erreicht wird und dieses ausfällt, während gleichzeitig das B. S. in Hydroxyd umgewandelt wird. Auch die Löslichkeit des $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in der Nitratlösung¹² verursacht eine Verwischung der Potentialsprünge. Kurve 5 zeigt dieselbe Bleinitratlösung, mit einem Überschuß von KNO_3 versetzt. Der Sprung nach Ausfällung des $\frac{3}{4}$ -basischen Bleinitrats tritt jetzt deutlich hervor, weil infolge der hohen Nitrationenkonzentration das gesamte Pb als B. S. gefällt wird.

Bestimmung des Bleies neben Cd , Zn , Mg , Ca , Ba .

Zur Bestimmung des Bleies in Gegenwart von anderen Metallen eignet sich das basische Chlorid nicht, weil dabei der Sprung

¹² E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 219, 1934, S. 296.

um 2% zu früh eintritt. In dem Rhodanid wurde ein geeigneteres Salz gefunden, welches auch neben den genannten Metallen Fehlergrenzen von 0.6% ergibt. Das Blei fällt als $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{CNS})_2$, so daß die Hälfte der äquivalenten Menge Lauge zur Fällung verbraucht wird. Es wird nach folgender Vorschrift gearbeitet: Die Lösung, welche in etwa 100 cm^3 das Blei in einer Konzentration von höchstens 0.02 molar enthält, wird mit 0.6 g KCNS und 1 g KCl versetzt und unter Durchleiten eines starken Gasstromes mit 0.05 n Natronlauge titriert, wobei nach Beginn der Bleifällung die Lauge nur tropfenweise in Abständen von 5—10 Sekunden zugesetzt wird.

B e i s p i e l :

a) Antimonelektrode		b) Sauerstoffelektrode	
cm^3 NaOH	ΔMV	cm^3 NaOH	ΔMV
0	577	14.98	274
7	533	15.08	270
7.60	511	15.16	262
7.90	496	15.26	256
7.94	493		
7.98	490	15.33	256
8.01	484		
8.40	484	29.31	253
		29.40	251
22.26	448	29.49	240
22.35	444	29.58	240
22.45	432		
22.53	408		
22.61	395		
	22.49		29.44
	<u>7.99</u>		<u>15.16</u>
	14.50		14.28
soll	14.42 cm^3	soll	14.22 cm^3
Fehler	+ 5.5‰	Fehler	+ 4.2‰

Die in der Probe enthaltene Bleimenge kann 10—40 cm^3 0.05 n NaOH entsprechen. Die Fremdmetalle können in einer Gesamtkonzentration von etwa 0.1 normal enthalten sein.

Zusammenfassung.

Es ist möglich, durch Zusatz von Alkalisalzen mit entsprechendem Anion die Fällung von Metallen durch Hydroxylyon so zu leiten, daß basische Salze definierter Zusammensetzung entstehen. Auf diesem Wege können Metalle potentiometrisch bestimmt werden. Die Bestimmung von Blei neben Cd, Zn, Mg, Ca und Ba wird beschrieben.