

## Zur quantitativen Bestimmung des Bleis als Salz der Gallussäure.

Von  
C. Mayr.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Zur quantitativen Bestimmung des Bleis sowie dessen Abscheidung von anderen Kationen wird wohl heute noch am häufigsten die Überführung des Bleis in Bleisulfat verwendet, obwohl diese Bestimmungsart gar manche Mängel aufzuweisen hat. Ein Hindernis für die einwandfreie genaue Bestimmung des Bleis als Bleisulfat besteht schon in der verhältnismäßig leichten Löslichkeit von  $\text{PbSO}_4$ . Man kann zwar durch Waschen mit einer entsprechenden Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol die Löslichkeit weitgehend zurückdrängen, aber man kann dann leicht wieder den Fehler begehen, daß andere sonst leicht lösliche Sulfate wie etwa Kupfersulfat und Ferrisulfat den Bleiniederschlag verunreinigen und so den Bleiwert zu hoch erscheinen lassen. Fällt man andererseits das Blei im direkten Gang als Sulfat, so kann die nun in der Lösung vorhandene Schwefelsäure den weiteren Gang der Untersuchung vielfach stören; so wird beispielsweise eine Acetattrennung in dieser Lösung zur Unmöglichkeit. Auch bei Anwesenheit von Erdalkalien hat man in diesem Falle mit Schwierigkeiten zu rechnen. Ferner läßt sich eine Trennung Blei-Wismut mittels Schwefelsäure nur durchführen, wenn man auf besonders genaue Resultate keinen Wert legt. Aus all diesen Gründen war es wünschenswert, die Schwefelsäure als Fällungsmittel auszuschalten und ein brauchbares Reagens ausfindig zu machen, das einerseits eine bequeme genaue Bestimmung des Bleis gestattet und andererseits zur sonst wohl ziemlich schwierig durchzuführenden Blei-Wismut-Trennung herangezogen werden kann. Ein in dieser Beziehung brauchbares Reagens liegt in der Gallussäure vor. Schon von *Liebig*<sup>1</sup> wurde ein Blei-

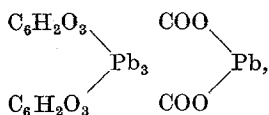
<sup>1</sup> Ann. Pharmac. 26, 128 (1838).

gallat dargestellt, dem er die Formel  $C_7H_4O_5Pb + \frac{1}{2} H_2O$  zuerkannte. Die erstlich unternommenen Versuche zeigten schon, daß diese Formel auf keinen Fall stimmen kann; wurde nämlich eine Bleifällung mit überschüssiger Gallussäure in essigsaurer Lösung erzeugt, so ergaben Trocknungsversuche, daß bei Innehaltung einer Temperatur von zirka  $120^\circ$  nach zwei Stunden bereits ein konstantes Gewicht erzielt wurde.

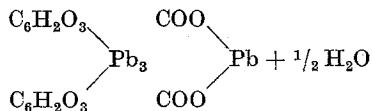
#### Trocknungsversuch:

Goochtiiegel + Niederschlag zeigt nach	2	Stunden	16.0552	g
„ + „	„	„	5	„ 16.0551
„ + „	„	„	15	„ 16.0551
nach weiteren 2 Stunden bei $140^\circ$ .....			16.0551	g.

Der in dieser Weise getrocknete Niederschlag ist nur ganz wenig hygroskopisch, da erst nach 10 Minuten langem Stehen an der Waage ein allmähliches Ansteigen des Gewichtes konstatiert werden kann. Aus der zur Fällung angewandten Bleimenge und der in obiger Weise bei  $120^\circ$  getrockneten Niederschlagsmenge ergibt sich, daß 4 Atome Blei mit 2 Molekülen Gallussäure in Reaktion treten und eine Verbindung folgender Zusammensetzung ergeben:



die mit einem halben Molekül  $H_2O$  kristallisiert. Demnach ergibt sich als Formel für den bei  $120^\circ$  getrockneten Niederschlag:



mit einem Molekulargewicht von 1170,0205 und einem Bleigehalt von 70,84%.

1 g des in obiger Weise getrockneten Bleigallates enthält demnach 0,7084 g Blei ( $\log f Pb = 0,85028 - 1$ ).

Zwei Grammatome Blei (= 414,42 g Blei) erfordern also ein Grammol kristallisierte Gallussäure (mit einem Molekül Wasser kristallisierend) = 188,14 g oder 1 g Blei braucht zur Bildung des Niederschlages eine Gallussäuremenge von 0,454 g (praktisch: für jedes Gramm Blei ein halbes Gramm Gallussäure erforderlich).

Zu den Fällungsversuchen wurde ein *Kahlbaumsches* Präparat D. A. B. 6 verwendet; von Gallussäure lösen sich bei  $20^\circ$  1,2% und bei  $100^\circ$  33%. Zur Anwendung kam anfänglich eine 1%ige Lösung, die sich jedoch nicht bewährte, da sie schon nach 3 Tagen gelb wurde infolge Oxydation;

daher wurde späterhin stets frischbereitete Lösung zur Fällung verwendet. Man löst die erforderliche Menge Gallussäure in Wasser von ungefähr 50°. Zur ersten Fällung (Versuch 1 der Tabelle) wurden verwendet 50 ccm Bleinitratlösung mit einem Bleigehalt von 0,2171 g; zu dieser Lösung wurde zugefügt eine heiße Gallussäurelösung, und zwar 0,75 g in 80 ccm Wasser (zirka 3 $\frac{1}{2}$ -fache Gewichtsmenge an zu erwartendem Blei). Nun wurde zum Sieden erhitzt und 1 g Natriumacetat in 10 ccm heißem Wasser gelöst zugesetzt und weiter erhitzt bis zum Körnigwerden des Niederschlages. Derselbe setzt sich rasch zu Boden und kann schon nach wenigen Minuten durch einen Goochtiigel (oder Porzellanfältertiigel) filtriert werden. Gewaschen wurde viermal mit kaltem Wasser. Nach dreiviertelstündigem Trocknen bei 105° ergab sich eine Niederschlagsmenge von 0,3061 g entsprechend 0,2168 g Blei (Differenz = — 0,3 mg).

Der getrocknete Niederschlag von Bleigallat läßt sich leicht aus dem Fältertiigel lösen, indem man ihn im Tiegel mit 10 ccm heißem Wasser versetzt und langsam 5 ccm konz. Salpetersäure (D = 1,4) zusetzt; nach erfolgter Lösung saugt man ab und wäscht den Tiegel durch viermaliges Aufgießen von siedend heißem Wasser. Verwendet man zur Fällung allzu große Mengen Fällungsmittel (Versuch 3), etwa die sechsfache Gewichtsmenge, was ungefähr der zwölffachen erforderlichen Menge entspricht, so nimmt der getrocknete Bleiniederschlag dunkle Farbe an und die Resultate fallen zu hoch aus (z. B. angewandte Bleimenge = 0,2171 g und gefundene Bleimenge = 0,2187 g). Die dunkle Farbe des Niederschlages ist also schon ein Zeichen, daß zu viel Fällungsmittel Anwendung fand und das erhaltene Resultat unbrauchbar (zu hoch) ist. Führt man hingegen wieder die Fällung nur mit der doppelten Gewichtsmenge an Fällungsmittel (Versuche 5, 6 und 7) durch, dann muß man die Fällung in verhältnismäßig kleinem Volumen (50 bis 70 ccm) durchführen, um nicht zu niedere Werte zu erzielen.

In den Versuchen 5 und 7 wurde in der klaren, über dem Niederschlag befindlichen Lösung der p<sub>H</sub>-Wert zu 4,22 resp. 4,35 ermittelt (ungefähr der Umschlagsfarbe von Methylorange entsprechend). Im Versuch 8 zeigte das ablaufende Filtrat mit Methylorange versetzt rote Farbe. Die Lösung war also zu sauer, daher auch das erhaltene Resultat um 1,3 mg zu tief. Im darauffolgenden Versuch 9 wurde mehr Natriumacetat (20 ccm einer 10%igen Lösung) angewendet, das ablaufende Filtrat zeigte auf Zusatz von Methylorange rotgelbe Farbe und dementsprechend wurde auch ein brauchbares Resultat erhalten. Daraus ergibt sich, daß bei größeren Zusätzen von Fällungsmitteln auch die Natriumacetatmenge erhöht werden muß, da sonst infolge der hohen Säureaktivität der Gallussäure der Bleiniederschlag zum Teil in Lösung geht. Zur Abstumpfung von 1 g Gallussäure ist eine Menge von 0,723 g kristallisiertem Natrium-

Tabelle I. Zusammen-

Nr.	Ein- waage Pb g	Menge Reagens in bezug auf Bleimenge	Gesamt- volum. ccm	Menge Naacetat
1	0,2171	3 $\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge	140	1 g in 10 ccm
2	0,2171	5fache Gewichtsmenge	130	1 g in 10 ccm
3 <sup>1</sup>	0,2171	6fache Gewichtsmenge	190	2 g in 20 ccm
4	0,2171	4fache Gewichtsmenge	130	1 g in 10 ccm
5 <sup>2</sup>	0,2171	2fache Gewichtsmenge	111	10 ccm 10% Na- acetatlösung
6 <sup>3</sup>	0,2497	2fache Gewichtsmenge	115	15 ccm 10% Acetatlösung
7 <sup>4</sup>	0,2171	2fache Gewichtsmenge	70	10 ccm 10% Acetatlösung
8 <sup>5</sup>	0,2497	3fache Gewichtsmenge	120	10 ccm 10% Acetatlösung
9 <sup>6</sup>	0,2496	3fache Gewichtsmenge	130	20 ccm 10% Acetatlösung
10	0,2497	3fache Gewichtsmenge	130	20 ccm 10% Acetatlösung
11 <sup>7</sup>	0,2496	2fache Gewichtsmenge	80	20 ccm 10% Acetatlösung
12 <sup>8</sup>	0,2496	1 $\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge	70	20 ccm 10% Acetatlösung
13 <sup>9</sup>	0,2496	1 $\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge	200	20 ccm 10% Acetatlösung
14 <sup>10</sup>	0,2497	1 $\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge	200	20 ccm 10% Acetatlösung
15 <sup>11</sup>	0,2496	4fache Gewichtsmenge	220	35 ccm 10% Acetatlösung
16 <sup>12</sup>	0,2497	4fache Gewichtsmenge	310	35 ccm 10% Acetatlösung
17 <sup>12</sup>	0,4992	3fache Gewichtsmenge	200	40 ccm 10% Acetatlösung
18 <sup>12</sup>	0,4994	4fache Gewichtsmenge	380	40 ccm 10% Acetatlösung

<sup>1</sup> Niederschlag dunkel gefärbt.<sup>2</sup> Für 2fache Reagensmenge Volumen zu groß; p<sub>H</sub> = 4,22.<sup>3</sup> Mit Methylorange Filtrat gelb.<sup>4</sup> p<sub>H</sub> = 4,35 im Filtrat.<sup>5</sup> Mit Methylorange Filtrat rot.<sup>6</sup> Mit Methylorange Filtrat rotgelb.

## stellung der Versuche.

Fällungsbedingungen	gewaschen mit	Trocknen	Resultat	Differenz (mg)
siedend heiß	4mal, kaltes H <sub>2</sub> O	$\frac{3}{4}$ h, 105°	0,2168	— 0,3
siedend heiß	4mal, kaltes H <sub>2</sub> O	1h, 105°	0,2169	— 0,2
siedend heiß	4mal, heißes H <sub>2</sub> O	2h, 115°	0,2187	+ 1,6
siedend heiß	4mal H <sub>2</sub> O (40°)	1 $\frac{1}{2}$ h, 110°	0,2172	+ 0,1
siedend heiß	4mal H <sub>2</sub> O (40°)	1 $\frac{1}{2}$ h, 110°	0,2165	— 0,6
bei 75°	H <sub>2</sub> O von 40° (80 ccm)	110°	0,2493	— 0,4
siedend heiß	nach Erkalten filtriert	110°	0,2169	— 0,2
siedend heiß	5mal mit H <sub>2</sub> O (80°)	110°	0,2484	— 1,3
siedend heiß	5mal mit warmem H <sub>2</sub> O	110°	0,2492	— 0,4
bei 75°	5mal mit H <sub>2</sub> O (40°)	110°	0,2497	± 0,0
siedend heiß	warm gewaschen	110°	0,2494	— 0,2
siedend heiß	120 ccm H <sub>2</sub> O (40°)	110°	0,2495	— 0,1
siedend heiß	120 ccm H <sub>2</sub> O (40°)	110°	0,2484	— 1,2
bei 75°	70 ccm H <sub>2</sub> O (40°)	110°	0,2488	— 0,9
siedend heiß	5mal mit H <sub>2</sub> O von 40°	110°	0,2496	± 0,0
bei 75°	nach Erkalten filtriert; gewaschen wie bei Nr. 15	110°	0,2499	+ 0,2
siedend heiß	lauwarm gewaschen	110°	0,4993	+ 0,1
bei 75°	lauwarm mit 150 ccm H <sub>2</sub> O	110°	0,4990	— 0,4

<sup>7</sup> p<sub>H</sub> = 4,72.<sup>8</sup> p<sub>H</sub> = 4,74.<sup>9</sup> Mit Methylorange Filtrat gelb.<sup>10</sup> Resultat 0,3% zu tief.<sup>11</sup> Niederschlag: gelbgrün.<sup>12</sup> Niederschlag: gelbgrün. Filtrat mit Methylorange gelb.

Nr.	Ein- waage Pb g	Menge Reagens in bezug auf Bleimenge	Gesamt- volum. ccm	Menge Naacetat
19 <sup>12</sup>	0,0625	5fache Gewichtsmenge	120	10 ccm 10% Acetatlösung
20 <sup>12</sup>	0,0625	3fache Gewichtsmenge	50	10 ccm 10% Acetatlösung
21 <sup>12</sup>	0,4994	4fache Gewichtsmenge	500	40 ccm 10% Acetatlösung
22 <sup>12</sup>	0,0312	8fache Gewichtsmenge	55	10 ccm 10% Acetatlösung
23 <sup>12</sup>	0,0125	10fache Gewichtsmenge	35	10 ccm 10% Acetatlösung
24	0,0013	100fache Gewichtsmenge	30	10 ccm 10% Acetatlösung
25	0,1249	5fache Gewichtsmenge	130	20 ccm 10% Acetatlösung
26	0,0250	5fache Gewichtsmenge	50	10 ccm 10% Acetatlösung
27	0,0063	0,15 g Gallussäure in 10 ccm H <sub>2</sub> O	40	10 ccm 10% Acetatlösung
28	0,0031	0,15 g Gallussäure in 10 ccm H <sub>2</sub> O + + 15 ccm Alkohol	40	10 ccm 10% Acetatlösung
29 <sup>13</sup>	0,0019	0,10 g Gallussäure in 5 ccm H <sub>2</sub> O + + 12 ccm Alkohol	25	5 ccm 10% Acetatlösung
30 <sup>14</sup>	0,0125	0,15 g Gallussäure + 30 ccm Alkohol	60	10 ccm 10% Acetatlösung

acetat erforderlich. In diesem Zusammenhang wurde auch der  $p_H$ -Wert einer  $\frac{\text{mol}}{20}$ -Gallussäurelösung elektrometrisch gemessen und zu 2,81 gefunden: aus der Dissoziationskonstante  $3,9 \cdot 10^{-5}$  errechnet sich der Wert 2,85. Eine  $\frac{\text{mol}}{20}$ -Gallussäurelösung ist also in bezug auf die aktive Wasserstoffionenkonzentration ungefähr einer  $\frac{\text{mol}}{1000}$ -Salzsäure gleichzusetzen (also stärker als eine Essigsäure gleicher Konzentration).

Sollten zwingende Umstände es erfordern, Blei aus großem Flüssigkeitsvolumen zu fällen, dann dürfen nicht zu kleine Mengen Fällungsmittel Anwendung finden, da sonst die erzielten Resultate, wie die Beispiele 13 und 14 zeigen, bis zu ungefähr 0,4% zu tief ausfallen; erst die Anwendung größerer Mengen Gallussäure (vierfache Gewichtsmenge) und Abfiltrieren des Niederschlages ungefähr 40 Minuten nach der Fällung führt zu sehr

<sup>13</sup> Filtriert nach 4 Stunden.

Fällungsbedingungen	gewaschen mit	Trocknen	Resultat	Differenz (mg)
bei 80°	50 ccm H <sub>2</sub> O von 50°	110°	0,0626	+ 0,1
bei 80°	50 ccm H <sub>2</sub> O von 50°	110°	0,0625	± 0,0
bei 80°	120 ccm H <sub>2</sub> O von 50°	110°	0,5000	+ 0,6
bei 80°	50 ccm H <sub>2</sub> O von 30°	110°	0,0312	± 0,0
bei 80°	40 ccm H <sub>2</sub> O von 50°	110°	0,0127	+ 0,2
bei 80°	30 ccm H <sub>2</sub> O von 40°	110°	0,0009	— 0,4
bei 80°	100 ccm H <sub>2</sub> O von 40°	110°	0,1249	± 0,0
bei 80°	50 ccm H <sub>2</sub> O von 40°	110°	0,0246	— 0,4
bei 80°	H <sub>2</sub> O + Alkohol zu gleichen Teilen 30 ccm	110°	0,0062	— 0,1
bei 80°	H <sub>2</sub> O + Alkohol zu gleichen Teilen 30 ccm	110°	0,0031	± 0,0
bei 75°	Wasser und Alkohol 20 ccm	110°	0,0018	— 0,1
bei 75°	Wasser und Alkohol 40 ccm	110°	0,0126	+ 0,1

guten Resultaten (Versuche 15 und 16). Als optimale Fällungstemperatur hat sich die Temperatur von 70 bis 75° ergeben. Führt man die Fällung in siedend heißer Lösung durch und filtriert sofort nach dem Absetzen des Niederschlages, so fallen die Resultate um ungefähr 0,3% zu tief aus, da bei dieser Temperatur der Bleigallatniederschlag, wie die folgenden Versuche zeigen, schon merklich löslich ist. Vom zur Konstanz getrockneten Bleigallatniederschlag wurden 0,7048 g in einen Porzellanfiltertiegel gebracht und sechsmal mit je 20 ccm siedend heißem Wasser gewaschen; der Niederschlag wurde hierauf wieder bei 120° zur Konstanz getrocknet und gewogen. Es wurde eine Gewichtsabnahme von 2,2 mg konstatiert. Ein Parallelversuch ergab eine Gewichtsabnahme von 1,7 mg. Das hierbei erhaltene Filtrat wurde auf Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, abgeraucht und der erhaltene Rückstand mit Ammoniak und gesättigter Ammonacetatlösung unter Erwärmung zur Lösung gebracht

<sup>14</sup> Filtriert nach 5 Stunden.

und Schwefelwasserstoff eingeleitet; es zeigte sich eine deutliche schwarze Fällung von Bleisulfid. Der Niederschlag von Bleigallat ist also in siedend heißem Wasser merklich löslich. Nun wurde das Bleigallat sechsmal mit je 20 ccm kaltem Wasser gewaschen, wobei sich eine Gewichtsabnahme von 1 mg feststellen ließ. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß zum Waschen des Niederschlages möglichst wenig mäßig warmes Wasser Verwendung finden soll. Wie viele Versuche gezeigt haben, genügt viermaliges Waschen mit Wasser von ungefähr 40°, wobei der Tiegel jeweils ganz mit Waschwasser voll zu füllen und vollkommen ablaufen zu lassen ist. Die auf diese Art in Lösung gehenden Bleimengen haben auf das Resultat keinen Einfluß. Nach erfolgter Fällung soll möglichst bald filtriert werden. Jedenfalls soll man die Fällung nicht über Nacht stehenlassen. In diesem Falle verfärbt sich der Niederschlag und die überstehende Lösung zeigt Opaleszenz (Versuch 23).

#### Fällung extrem kleiner Bleimengen.

Handelt es sich um die Fällung sehr kleiner Bleimengen (ungefähr 1 mg), dann wird man die Fällung in möglichst kleinem Flüssigkeitsvolumen (20 bis 30 ccm) bei zirka 80° mit der 80- bis 100fachen Gewichtsmenge an Fällungsmitteln durchführen (für je 1 mg Blei 0,1 g Gallussäure). Man wird anfangs nur eine leichte Trübung beobachten können; um einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten, muß man 8 bis 10 Stunden die Fällung stehen lassen und dann kalt filtrieren. Man wäscht mit zirka 30 ccm lauwarmem Wasser (siehe Versuch 24). Bei den letzten Versuchen mit den kleinsten Bleimengen wurde zur Herabsetzung der Löslichkeit des Bleiniederschlages Alkohol zugesetzt (Versuche 28, 29 und 30).

Diese Fällungsmethode kann auch zur Trennung von Wismut-Blei herangezogen werden, da Wismut schon in schwach salpetersaurer Lösung als basisches Wismutgallat  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}$  zur Fällung kommt; nach Abfiltrieren dieses Niederschlages kann im Filtrat mit Natriumacetat das Blei zur Fällung gebracht werden. Die diesbezüglichen Versuche, sowie die Versuche mit Kupfer sind im Gange und werden später zur Veröffentlichung kommen.