

261. L. Dede und P. Bonin: Über die Verhinderung der Schwefelwasserstoff-Fällung durch neutrale Chloride.
(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 9. Juni 1922.)

Gelegentlich von Analysen der Quellsinter der Bad-Nauheimer Badesprudel, die der eine von uns¹⁾ während der letzten Jahre ausführte und bei denen die Anwesenheit von Blei in Mengen bis etwa 0.8 % festgestellt wurde, traten der quantitativen Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff unerwartet große Schwierigkeiten entgegen. Aus der salzauren Lösung von etwa 10 g Sinter, die nach der Reduktion des Ferrichlorides durch Schwefelwasserstoff etwa 2—2.5 g freien Chlorwasserstoff enthielt, wurde selbst nach Verdünnen mit Wasser auf 1.5 l das Blei noch nicht quantitativ durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Nach einer von K. H. Mertons²⁾ gemachten Beobachtung sollte Calciumchlorid auf Bleisulfid bei Gegenwart freier Salzsäure lösend wirken. Da diese Wirkung des Calciumchlorids aber bestritten wurde³⁾, schien eine Prüfung dieser wichtigen Frage durchaus notwendig. Gleichzeitig sollte die Fragestellung etwas erweitert werden, so daß die Aufgabe lautete: Es ist zu prüfen, ob tatsächlich ein Zusatz von Calciumchlorid die Schwefelwasserstoff-Fällung des Bleis so beeinflußt, daß bereits geringe Mengen von Salzsäure ausreichen, die Fällung zu verhindern bzw. das ausgeschiedene Bleisulfid wieder in Lösung zu bringen. Weiter ist zu prüfen, ob außer Calciumchlorid auch andere neutrale Chloride ähnliche Einflüsse zeigen und endlich, ob die Beeinflussung nur auf Blei beschränkt ist, oder sich auch auf andere Metalle erstreckt. Nach Möglichkeit sind die Ergebnisse quantitativ festzulegen.

Da es sich hier um die Feststellung eines Einflusses auf die analytische Abscheidung des Bleis handelt, wurden die Versuchsbedingungen der analytischen Praxis angepaßt:

Der Schwefelwasserstoff wurde im Kipp entwickelt und durch Wasser gewaschen, die Fällung in einem etwa 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben vorgenommen, der jeweils mit 100 ccm Lösung beschickt war. Der Erlenmeyer war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den das bis auf den Boden reichende Einleitungsrohr und

¹⁾ Die Ergebnisse werden in Kürze in der Ztschr. f. anal. Chem. veröffentlicht werden. (Dede.)

²⁾ Mertons, Pharm. Zentralstelle 34, 273 [1893].

³⁾ Vergl. Ref. Fr. 34, 453 [1895].

das unmittelbar unter dem Stopfen endende Ableitungsrohr hindurchgeführt waren. Beide Rohre waren durch Hähne abschließbar. Da sich bald zeigte, daß die Temperatur auf die Fällung einen starken Einfluß ausübte, wurde der Erlenmeyer in einen als Thermostat dienenden, wassergefüllten Aluminiumtopf von ungefähr 12 l Inhalt getaucht.

Als Bleilösung diente eine $\frac{1}{100}$ -molare Lösung von Bleichlorid. Hier von wurden jedesmal 10 ccm auf 100 ccm verdünnt, so daß die benutzten 100 ccm Lösung stets 20.7 mg Pb enthielten. Die Calciumchlorid-Lösung war bimolar bzw. 4-fachnormal, die Salzsäure 5-fachnormal. Sämtliche Lösungen waren analytisch eingestellt.

Als Versuchstemperatur wurde, soweit deren Einfluß nicht besonders studiert werden sollte, 20° gewählt.

Das Einleiten wurde so geregelt, daß zunächst kurze Zeit ein schneller Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeschickt und dieser dann so weit gedrosselt wurde, daß man die Blasen gerade noch hätte zählen können. Die Einleitungsdauer betrug 15 Min., da sich ergeben hatte, daß längeres Einleiten das Ergebnis nicht mehr ändert.

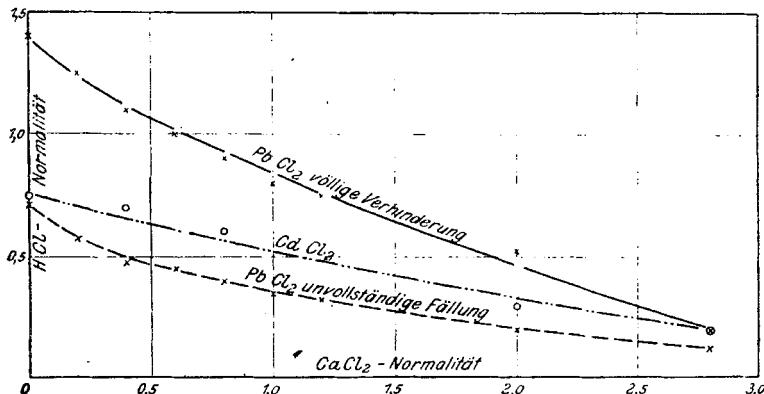
Da besonders bei größerer Konzentration an Elektrolyten der Niederschlag des Bläisulfids sehr feinkörnig krystallinisch ausfiel und sich nur langsam zu Boden setzte, eine Verfärbung aber nicht eintrat, bereitete es Schwierigkeiten, kleine Mengen desselben noch einwandfrei zu erkennen. Wir schritten deshalb dazu, die Lösung zu filtrieren, wobei wir dann auf dem Filter besonders beim Ausbreiten noch sehr kleine Niederschlagsmengen sicher beobachten konnten.

Die zahlenmäßigen Resultate wurden durch Einengen der Grenzen, zwischen denen eine Fällung noch eintrat und ausblieb, erhalten. Zuerst wurde die Menge Salzsäure ermittelt, die gerade noch die Bildung eines Niederschlags völlig verhindert, wenn keine weiteren Chloride zugegen sind. Es war hierzu eine Konzentration von 1.4-n. HCl nötig. Dann wurden Lösungen mit steigender Konzentration an Calciumchlorid bis 2.8-n. untersucht und jedesmal wieder in gleicher Weise die zugehörige Salzsäure-Konzentration festgestellt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich; die Abhängigkeit der Salzsäure-Konzentration von dem Gehalte an Calciumchlorid zeigt die obere Kurve in Figur 1.

Weitere Untersuchungen hatten sich nun darauf zu erstrecken, ob auch andere neutrale Chloride die gleiche Wirkung zeigen. Es wurden Ammonium- und Kaliumchlorid-Lösungen benutzt, die bei äquivalentem Gehalte für die zugehörige Salzsäure-Konzentration Werte lieferte, die mit den beim Calciumchlorid erhaltenen innerhalb der Beobachtungsfehler-Grenze übereinstimmten, wie ebenfalls aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Diese letzte Beobachtung ist für die analytische Chemie wohl noch bedeutungsvoller, als die der Beeinflussung durch Calciumchlorid. Es

braucht nur die Aufgabe vorzuliegen, in Silikaten auf kleine Bleimengen zu prüfen. Geht man dabei von Gesteinsmengen von 3—5 g aus — und bei kleinen Bleimengen müßte man das schon —, so erfordert der Aufschluß die 6—8-fache Menge Natriumcarbonat, das, in Salzsäure gelöst, sehr leicht eine mehr als 2.8-n. Natriumchlorid-Lösung darstellt. Hier können also schon sehr kleine Salzsäure-Konzentrationen ein völliges Übersehen des Bleis zur Folge haben, wie sich dies ja auch bei den Nauheimer Quellen gezeigt hat.



Figur 1.

Tabelle 1.
Vollständige Verhinderung der PbS-Fällung,
20.7 mg Pb in 100 ccm Lösung.

Normalität an neutral. Chlorid	Normalität an HCl bei		
	CaCl ₂	NH ₄ Cl	KCl
0	1.40	1.40	1.40
0.2	1.25	1.27	—
0.4	1.10	1.25	—
0.6	1.00	1.10	—
0.8	0.90	1.00	1.00
1.0	0.80	0.85	—
1.2	0.75	0.82	—
1.6	—	0.60	—
2.0	0.53	0.48	—
2.8	0.20	0.15	0.15

Tabelle 2.
Unvollständige Fällung
von PbS, 20.7 mg Pb
in 100 ccm Lösung.

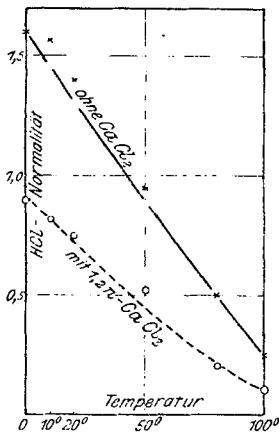
Normalität an CaCl ₂	Normalität an HCl
0	0.72
0.2	0.57
0.4	0.47
0.6	0.45
0.8	0.40
1.0	0.35
1.2	0.27
2.0	0.20
2.8	0.12

Wir haben dann weiter geprüft, welche Salzsäure-Mengen ausreichen, um die Bleifällung nicht mehr quantitativ zu gestalten. Es hat sich dabei ergeben, daß hier erheblich kleinere Mengen erforderlich sind. Die Werte finden sich in Tabelle 2; die Kurve verläuft

ziemlich ähnlich der ersten (vergl. untere Kurve in Figur 2). Die Prüfung führten wir so aus, daß wir filtrierten und zum Schwefelwasserstoff enthaltenden Filtrate Ammoniak gaben. Selbst sehr kleine Bleimengen geben sich so durch Braunsfärbung zu erkennen.

Von Interesse war weiter der Einfluß der Temperatur, den wir bis 100° an einer an neutralen Chloriden freien Lösung und an

einer solchen mit einem 1.2-n. Calciumchlorid-Gehalte studierten. Wir fanden in beiden Fällen eine starke Abhängigkeit der zur völligen Verhinderung der Sulfid-Fällung erforderlichen Salzsäure-Konzentration von der Temperatur, wie dies auch die Kurven in Figur 2 zeigen. Die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 3; aus den Daten ergibt sich, daß bei 100° in einer 1.2-n. Chlorid-Lösung bereits eine 0.1-n. Salzsäure-Konzentration genügt, um die Fällung von 20 mg Blei zu verhindern.



Figur 2.

ebenfalls durch neutrale Chloride beeinflußt wird. Das verhältnismäßig große Löslichkeitsprodukt des Cadmiumsulfides veranlaßte uns, die Versuche bei diesem Metalle anzustellen, zumal die Salze des Cadmiums ja besonders zur Komplexbildung neigen. Wir arbeiteten auch hier in einer 0.001-molaren Lösung von Cadmiumchlorid, d. h. in einer Lösung, die in 100 ccm 11.2 mg Cd enthielt. Die Versuchsanordnung war dieselbe. Die Resultate waren etwas schwieriger zu erkennen, da kleine Mengen des gelben Niederschlages von Cadmiumsulfid auf dem weißen Filter schwerer sichtbar waren, als das schwarze Bleisulfid. Im übrigen zeigten sich hier ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Blei, wie sich aus dem Vergleich der Kurven in der Figur 1 und aus den Zahlen in Tabelle 4 ergibt.

Auch beim Zinn scheint eine Abhängigkeit der Sulfid-Fällung von anwesenden neutralen Chloriden zu bestehen. Genauere Versuche stehen noch aus.

Zum Schluß wurde noch geprüft, wie sich andere starke Säuren und deren Neutralsalze verhalten. Uns schien die Überchlorsäure besonders geeignet, 1. weil sie unsere stärkste Säure ist und ihre Salze in Lösung besonders einfaches Verhalten zeigen, 2. weil sie keine oxydierende Wirkung auf den Schwefelwasserstoff, wie etwa Salpetersäure, ausübt.

Tabelle 3.
Einfluß der Temperatur,
20.7 cm Pb in 100 ccm Lösung.

t°	HCl-Normalität	
	ohne CaCl_2	mit 1.2-n. CaCl_2
0	1.60	0.90
10	1.57	0.82
20	1.40	0.75
50	0.95	0.52
80	0.50	0.20
100	0.25	0.10

Tabelle 4.
Vollständige Verhinderung der CdS-Fällung,
11.2 mg Cd in 100 ccm

Lösung.	
Normalität an CaCl_2	Normalität an HCl
0	0.75
0.4	0.70
0.8	0.60
2.0	0.30
2.8	0.20

Während nun bei der Salzsäure bereits eine Konzentration von 1.4-n. genügt, um die Fällung von 20 mg Blei zu verhindern, ist von der Überchlorsäure eine solche von 1.95-n. nötig. Wurde nun bei gleicher Konzentration an freier Überchlorsäure (1.95-n.) Natriumperchlorat in größerer Menge zugesetzt, so entstand beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sofort ein kräftiger Niederschlag von Bleisulfid. Hier also begünstigt das Neutralsalz die Fällung offenbar dadurch, daß die Dissoziation der freien Säure zurückgedrängt wird.

Von Interesse mag noch sein, daß auch die Fällung des Bleis als Chromat in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Chloriden nicht quantitativ erfolgt, wohl aber in alkalischer Lösung, d. h. auf Zusatz von Ammoniak.

Daß es sich hier um eine komplexe Bindung des Blei-Ions handeln dürfte, ist wohl kaum zweifelhaft, zumal wir ja Komplexe von der Art PbCl_4^{2-} und PbCl_6^{4-} kennen. Interessant ist aber, daß diese bei größerer Chlorid-Konzentration so fest sind, daß Schwefelwasserstoff daraus kein Bleisulfid mehr zu fällen vermag. Notwendig ist aber in allen Fällen die Anwesenheit von H-Ionen, wenn auch nur in geringer Menge. Selbst die schwache Essigsäure vermag bei höherer Temperatur und größerer Chlorid-Konzentration gefälltes Bleisulfid wieder zu lösen.