Gleichgewichte bei Bleihydroxydfällungen.

Von

W. HERZ.

Im Anschluß an meine vor kurzem veröffentlichte Mitteilung über die Gleichgewichte, welche bei der Einwirkung von Kalilauge auf Quecksilberhaloide entstehen,¹ habe ich einige weitere Versuche über die analogen Verhältnisse bei Bleisalzen angestellt. Es ist nicht möglich, die Umsetzung

in der Weise zu studieren, daß man Bleioxyd mit Alkalihaloidsalzen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes schüttelt und die frei gewordene Lauge titriert, weil beim Schütteln der ganze Flascheninhalt breiartig fest wird, eine Beobachtung, die auch schon von BERSCH² früher gemacht worden ist. Ich mußte daher derart vorgehen, daß ich zu Bleisalzlösungen wechselnde Mengen Lauge fügte, 1 Stunde lang bei 25° schüttelte und dann in einem abpipettierten Quantum der klaren Lösung den Laugenüberschuß zurücktitrierte.

Die benutzten Präparate stammten von Kahlbaum; nur das Bleichlorid stellte ich selbst her, indem ich eine Bleiacetatlösung mit Salzsäure versetzte, das Bleichlorid absaugte, mit Wasser auswusch und schließlich im Trockenschrank bei unter 100° trocknete.

Der Berechnung meiner Versuche habe ich die — für verschiedene Salze und Basen natürlich zu modifizierende — Fällungsgleichung

zugrunde gelegt. Die Formulierung gibt die tatsächlichen Verhältnisse nur angenähert wieder, indem einerseits das normale Hydroxyd in wasserärmere Hydrate übergeht und andererseits auf die Bildung basischer Salze und komplexer Verbindungen keine Rücksicht genommen ist; auch die hydrolytische Spaltung der Bleisalze

¹ Z. anorg. Chem. 68, 165.

² Zeitschr. phys. Chem. 8, 383.

ist dabei nicht in Rechnung gesetzt. Alle diese Umstände sind aber nicht erheblich genug, um die Gleichgewichtsuntersuchungen wesentlich zu beeinflussen.

Das für das Studium der Gleichgewichte bei Fällung mit Kalilauge praktisch zur Verfügung stehende Konzentrationsintervall ist nicht groß, weil bei geringen Laugenzusätzen kein freies Alkali durch Phenolphthalein nachweisbar ist, während bei Zufügung größerer Mengen von Kalilauge das Bleihydroxyd wieder gelöst wird, wodurch Verhältnisse entstehen, die sich der einfachen Berechnung entziehen.

Der Umsetzungsgleichung entspricht als Konstante des Massenwirkungsgesetzes der Quotient

$$\frac{[\text{PbCl}_2][\text{KOH}]^2}{[\text{KCl}]^2},$$

wobei die in Klammern stehenden Formeln die Konzentrationen bedeuten.

Versetzt man 50 ccm Bleichloridlösung von der Normalität $0.0204 \frac{\text{Pb}}{2}$ mit 10 ccm Kalilauge 0.0485-normal, so ist in der über dem Niederschlag stehenden Lösung keine alkalische Reaktion durch Phenolphthalein nachweisbar. Auch beim Zusatz von 15 ccm Kalilauge zum gleichen Quantum Bleisalzlösung wird kaum eine schwache Rosafärbung durch den Indikator hervorgerufen. Dagegen liefern die folgenden beiden Versuche gute Beispiele der Gleichgewichtsbildung, wobei die angegebenen Zahlen Millimole in 10 ccm Lösung bedeuten.

Ausgangslösung:	Gleichgewichtslösung:
I. $0.146 \frac{\text{PbCl}_2}{2}$	0.0248 KOH
0.139 KOH	0.114 KCl
	$0.032 \frac{\text{PbCl}_2}{2}$
II. $0.909 \frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.0679 KOH
0.808 KOH	0.740 KNO_3
	$0.169 \frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$

Aus den Werten in der Gleichgewichtslösung kann man die Konstante des Massenwirkungsgesetzes berechnen, wenn man an Stelle der auf $\frac{\text{Pb}}{2}$ angegebenen Zahlen die Werte auf Pb bezogen einsetzt. Dann ist die Konstante bei

Versuch I 0.00076,

„ II 0.00071.

Verwendet man an Stelle der Kalilauge zur Fällung Ammoniak, so entstehen folgende Gleichgewichte (Schreibart wie oben):

Ausgangslösung:	Gleichgewichtslösung:
III. 0.117 $\frac{\text{PbCl}_2}{2}$	0.042 NH_3
0.113 NH_3	0.071 NH_4Cl
	0.046 $\frac{\text{PbCl}_2}{2}$
IV. 0.120 $\frac{\text{PbCl}_2}{2}$	0.039 NH_3
0.108 NH_3	0.069 NH_4Cl
	0.051 $\frac{\text{PbCl}_2}{2}$
V. 0.948 $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.144 NH_3
0.777 NH_3	0.633 NH_4NO_3
	0.315 $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$
VI. 0.921 $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.208 NH_3
0.923 NH_3	0.715 NH_4NO_3
	0.206 $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$

Diesen Versuchen entsprechen die Konstanten

$$\frac{[\text{Pb-Salz}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4\text{-Salz}]^2}$$

bei III 0.0081,

„ IV 0.0081,

„ V 0.0081,

„ VI 0.0087.

Schließlich erwähne ich noch einen Versuch, wo die fällende Base Methylamin war.

Ausgangslösung:	Gleichgewichtslösung:
VII. 0.839 $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.199 NH_2CH_3
0.881 NH_2CH_3	0.682 $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{HNO}_3$
	0.157 $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$

Die Konstante beträgt 0.0066.

Wie Lovén¹ angegeben hat, läßt sich aus Gleichgewichten bei der Ammoniakfällung die Löslichkeit des Metallhydroxyds berechnen,

¹ Z. anorg. Chem. 11, 404; vgl. W. Herz, ebend. 22, 279; 23, 222; 24, 123.

wenn die Dissoziationsverhältnisse der vorhandenen Salze bekannt sind. Die zur Berechnung dienende Gleichung lautet für die Löslichkeit c des Bleihydroxyds

$$c = \sqrt[3]{[\text{Pb}^{++}] \left(\frac{K_1 [\text{NH}_3]}{2 [\text{NH}_4^+]} \right)},$$

worin die eingeklammerten Formeln die Konzentrationen und K_1 die Dissoziationskonstante des Ammoniaks bedeuten. Setzen wir letzteren Wert gleich 0.00002 und nehmen wir die in dem Gleichgewicht III stehenden Salzmengen als Ionenkonzentrationen, so ergibt sich die Löslichkeit des Bleihydroxyds zu $0.93 \cdot 10^{-4}$. Nach direkten Löslichkeitsbestimmungen des Hydroxyds von PLEISSNER¹ ist die tatsächliche Löslichkeit etwa fünfmal so groß, während der von mir gefolgerte Wert den Angaben nahe steht, die BÖTTGER² und RÜER³ für die Löslichkeit des Bleioxyds resp. -hydroxyds nach der Leitfähigkeit berechnet haben. Die von mir angegebene Zahl ist zweifellos inkorrekt, da ich in die Gleichung statt der Ionenkonzentrationen die Salzmengen eingesetzt habe. Andererseits ist aber auch daran zu denken, daß sich unter wechselnden Bedingungen verschiedene Hydroxyde bilden können, deren Feststellung sich infolge Wasserabgabe beim Filtrieren, Trocknen usw. zum Zweck der Darstellung dem analytischen Nachweis entzieht. Danach wäre es möglich, daß die von mir berechnete und die von PLEISSNER bestimmte Löslichkeit sich auf verschiedene Bodenkörper bezieht.

¹ Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamte 26 (1907), Heft 3.

² Zeitschr. phys. Chem. 46, 521.

³ Z. anorg. Chem. 50, 265.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 4. Oktober 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1910.

Druckfehler-Berichtigung.

In der Arbeit von W. BILTZ über: Die chemische Zusammensetzung der Staßfurter Salztone ist S. 99 (Bd. 68, Heft 2) in der Tabelle 2, Zeile 14 von unten ein Druckfehler stehen geblieben. Statt „<0.02“ ist zu lesen „<0.01“.