

Die Löslichkeit des Bleisulfids und Bleichromats.

Von

GEORG v. HEVESY und FRITZ PANETH.

Das vierte Zerfallsprodukt der Radiumemanation, das Ra D, zeigt bekanntlich alle chemischen Reaktionen des Bleis; vermengt man das Ra D mit Blei oder Bleisalzen, so läßt sich ersteres vom Blei durch keine chemische oder physikalische Methode trennen¹ und wenn einmal vollständige Vermischung der beiden Stoffe stattgefunden hat, bleibt dasselbe Konzentrationsverhältnis auch für beliebig kleine Mengen Blei, die man der Lösung entnimmt, bestehen. Da Ra D infolge seiner Aktivität in unvergleichlich viel geringerer Menge bestimmt werden kann als Blei, so kann es zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Bleis, dem es zugefügt wurde, dienen; das Ra D wird zum „Indikator“ des Bleis.

Die untere Grenze der qualitativen Nachweisbarkeit des Bleis beträgt nach der empfindlichsten mikrochemischen Reaktion² [Fällung von $K_2PbCu(NO_2)_6$] $3 \cdot 10^{-9}$ g; die für die quantitative liegt wesentlich höher und schwankt mit der gestellten Aufgabe; zum Beispiel konnte die Löslichkeit des Bleikarbonats aus Leitfähigkeitsbestimmungen noch festgestellt werden, dagegen war beim Bleichromat KOHLRAUSCH³ nur mehr imstande, eine ungefähre Schätzung anzugeben. Mit Hilfe von Ra D als Indikator können diese Löslichkeiten mit Leichtigkeit auf direktem Weg ermittelt werden; begnügt man sich mit der Messung der β -Strahlung des Ra E, das nach wenigen Wochen mit dem Ra D ins Gleichgewicht kommt, so läßt sich mittels

¹ Eine Zusammenstellung diesbezüglicher Versuche enthält die Abhandlung von F. PANETH und G. v. HEVESY, *Monatshefte für Chemie* 1913.

² J. EMICH, Lehrbuch d. Mikrochemie (1911), S. 80.

³ F. KOHLRAUSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* 64 (1908), 159.

eines gewöhnlichen, nicht besonders empfindlichen Elektroskops immerhin noch eine Menge von 10^{-10} g Ra D messen. Wartet man die Bildung einer zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge ausreichenden Quantität Ra F ab, so kann man aus der α -Strahlung noch 10^{-12} g Ra D quantitativ feststellen. Im Radioblei aus Pechblende kommen auf 1 g Blei ungefähr 10^{-7} g Ra D, es läßt sich also mit Hilfe der β -Strahlung noch 1 mg Radioblei nachweisen; da es sich aber bei den oben besprochenen Löslichkeiten um noch viel geringere Größenordnungen handelt, mußten wir künstlich ein Radioblei durch Zusatz von relativ großen Mengen Radium D zu Bleinitrat herstellen.

1. Die Bestimmung der Löslichkeit des Bleichromats.

Ungefähr $\frac{1}{6}$ Curie-Emanation wurde in verschlossenem Kolben über destilliertem Wasser zerfallen gelassen und die dadurch erhaltene Lösung von etwa 10^{-6} g Ra D in Wasser einer Lösung von rund 10 mg PbCl_2 in Wasser zugefügt. Hierauf wurde das Blei mit Kaliumchromat quantitativ gefällt, abfiltriert, vom Filter in eine Stöpselflasche gespült und mit etwa 100 ccm destillierten Wassers im Thermostaten bei 25° stets über 24 Stunden geschüttelt. Sodann wurde abfiltriert, die ersten Teile des Filtrates wegen möglicher Änderung der Konzentration infolge von Adsorption durch das Filter weggegossen und 70 ccm des restlichen Filtrats auf einem uhrglasförmigen Nickelschälchen auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Die Aktivität des Schälchens wurde, nachdem Gleichgewicht zwischen Ra D und E eingetreten war, gemessen. Die Berechnung geschah folgendermaßen: 1 ccm der zur Aktivierung des Bleis verwendeten Ra D-Lösung zeigte (gleichfalls nach Eintreten des Gleichgewichts) eine β -Aktivität von 16.90 relativen Einheiten, die gesamte Lösung, die 120 ccm betrug, demnach 2030 Einheiten. Diese Aktivität war auf 9.69 mg Bleichlorid oder 11.35 mg Bleichromat verteilt worden, so daß eine relative Einheit Ra D mit $\frac{11.35}{2030} = 0.00559$ mg Bleichromat verbunden war. Die 70 eingedampften Kubikzentimeter der Lösung hatten dem Schälchen eine Aktivität von 0.15 Einheiten verliehen, es mußten also $0.15 \times 0.00559 = 0.000839$ mg Bleichromat darin enthalten sein. Daraus berechnet sich die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° in 1 l zu $\frac{1000}{70} \cdot 0.000839 = 0.012$ mg oder $1.2 \cdot 10^{-5}$ g.

Ein zweiter Versuch mit demselben Bodenkörper ergab auch $1.2 \cdot 10^{-5}$ g. Die ersten Versuche, die wir mit geringeren Ra D-Mengen ausführten und deren Genauigkeit dementsprechend eine viel kleinere war, lieferten Werte, die zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-5}$ g schwankten. Das Bleichromat ist demnach das am schwersten lösliche Bleisalz; bloß die Löslichkeit des Bleiphosphats ist von derselben Größenordnung.

Es liegen keine Angaben über die Löslichkeit des Bleichromats vor, von einer ungefähren Schätzung von F. KOHLBAUSCH¹ abgesehen, die auf Grund einer Leitfähigkeitsmessung einer gesättigten Bleichromatlösung angestellt wurde; KOHLBAUSCH schätzt die Löslichkeit zu 10^{-4} g pro Liter.

2. Bestimmung der Löslichkeit des Bleisulfids.

Zu diesen Versuchen wurden 9.69 mg Bleichlorid (auf Sulfid umgerechnet 8.36 mg) mit 140 ccm einer anderen Ra D-Lösung aktiviert, die 66.2 relative Einheiten pro Kubikzentimeter enthielt. Hierauf wurde mit einer Lösung von heißem Na_2S in der Siedehitze das Blei quantitativ als PbS gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mit destilliertem Wasser in gleicher Weise wie beim Bleichromat beschrieben, geschüttelt. Das Filtrat, dessen erste Partien auch hier weggeschossen wurden, war vollständig klar und farblos; es enthielt auf den Liter umgerechnet, 415 relative Einheiten Ra D. Eine relative Einheit entspricht hier $\frac{8.36}{140 \cdot 66.2} = 9.0 \cdot 10^{-4}$ mg Bleisulfid, in einem Liter waren also bei 25° in Lösung $415 \cdot 9.0 \cdot 10^{-4} = 0.37$ mg oder $3.7 \cdot 10^{-4}$ g. Dieselbe Lösung noch einmal filtriert, ergab den gleichen Wert; andere Versuche lieferten die Werte 300 und 320 relative Einheiten im Liter, also 2.70 und $2.88 \cdot 10^{-4}$ g Bleisulfid.

Möglicherweise ist ein Teil des in Lösung befindlichen Bleis nicht als Sulfid, sondern infolge einer hydrolytischen Spaltung als Hydroxyd in Lösung gegangen, wie das von O. WEIGEL² angenommen wird. Für diese Ansicht würde sprechen, daß die vollständig klare, mit PbS durch Schütteln gesättigte Lösung sich beim Einleiten von H_2S ganz schwach trübt. Wir haben deshalb auch die Löslichkeit von PbS in mit H_2S gesättigtem Wasser bestimmt; die Lösung, aus der PbS ausgefällt wird, kann nicht direkt zur Be-

¹ F. KOHLBAUSCH, l. c.

² O. WEIGEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1907), 293.

stimmung der Löslichkeit verwendet werden, da ein Teil des PbS kolloidal durchs Filter läuft; das einmal abfiltrierte PbS ist hingegen von den kleinen durch Filter gehenden Teilchen bereits befreit und diese entstehen auch beim Schütteln der Lösung mit destilliertem oder mit H_2S gesättigtem Wasser nicht von neuem. In der mit H_2S und PbS gesättigten Lösung beträgt die Konzentration des H_2S etwa das Tausendfache von der des PbS. Die Löslichkeit des letzteren ist kleiner als im Fall des destillierten Wassers; auf den Liter umgerechnet, betrug die relative Aktivität der Lösung 148 und 173, demgemäß die gelöste Menge 1.33 resp. $1.56 \cdot 10^{-4}$ g. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob hier eine Löslichkeitsverminderung infolge Vergrößerung der S-Ionenkonzentration vorliegt oder eine Verhinderung der Hydrolyse; der erste Fall ist jedoch unwahrscheinlich, denn die Löslichkeitserniedrigung ist eine im Verhältnis zur großen H_2S -Konzentration nur sehr geringe. Für die analytische Praxis kommt diese Frage übrigens nicht in Betracht; hier ist es nur von Interesse, die Menge des PbS zu kennen, die sich in einem klaren Filtrat in Lösung befindet; hierfür geben unsere Versuche bei Abwesenheit von H_2S im Durchschnitt den Wert $3 \cdot 10^{-4}$ g, in mit H_2S gesättigter Lösung $1.5 \cdot 10^{-4}$ g. Läuft das Filtrat trüb durchs Filter, so sind die PbS-Mengen natürlich größer. Wir beobachteten in einem Fall 1—2 mg pro Liter.

W. BILTZ¹ ermittelte die Löslichkeit des PbS nach einer ultramikroskopischen Methode: Vermischt man zwei einen Niederschlag erzeugende äquivalente Lösungen bei einer Serie von Versuchen in immer steigender Verdünnung und betrachtet die erhaltenen Gemische im Ultramikroskop, so bemerkt man auch jenseits der Grenze makroskopischer Verschiedenheiten, wie die Anzahl der suspendierten Niederschlagsteilchen immer geringer wird, bis von einer bestimmten Verdünnung ab das Gemisch leer oder von den Komponenten nicht mehr verschieden erscheint. Dieser Grenzwert des Verschwindens eines ungelösten Überschusses entspricht der Löslichkeit des erzeugten Stoffes, des Bleisulfids. BILTZ findet für die Löslichkeit des PbS bei Zimmertemperatur 1.3 mg pro Liter. Nach ihm wird die Bestimmung bei den Sulfiden dadurch erschwert, daß sie in großer Verdünnung nahezu optisch leere kolloidale Lösungen bilden; durch Zusatz aussalzender nicht gleichioniger Elektrolyte werden zwar Einzelteilchen erzeugt, dadurch kann jedoch gleichzeitig eine

¹ W. BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 288.

Vergrößerung der Löslichkeit verursacht werden. Die nach der ultramikroskopischen Methode bestimmte Löslichkeit ist demnach wahrscheinlich etwas zu groß. Entsprechend fand O. WEIGEL,¹ der die Löslichkeit des PbS aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung unter der Voraussetzung, daß das ganze in Lösung gegangene PbS hydrolytisch gespalten ist, berechnet, daß von frisch gefälltem PbS 0.86 mg pro Liter in Lösung gehen. Das frisch gefällte PbS erleidet jedoch eine Umwandlung und nach Ablauf von etwa 20 Stunden beträgt die Löslichkeit nur noch 0.43 mg pro Liter. Das von uns benutzte PbS war bereits umgewandeltes und die gefundene Löslichkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ g stimmt mit dem WEIGELschen Wert sehr gut überein.²

Ra D ist nicht das einzige Radioelement, das als Indikator für Blei dienen kann; aus sorgfältigen Untersuchungen von FLECK³ geht hervor, daß auch das Thorium B, Radium B und Aktinium B von Blei untrennbar ist. Die beiden letzteren kommen für unsere Zwecke wohl nicht in Betracht, das Thorium B mit seiner Periode von 10.6 Stunden könnte aber wohl auch mit Erfolg zur Indikation des Bleis verwendet werden.

Wir kennen außer Blei noch zwei andere Elemente, bei denen eine Indikation durch Radioelemente praktisch ausführbar ist, das Wismut und das Thorium. Ersteres kann durch Thorium C oder noch besser durch Ra E indiziert werden,⁴ letzteres durch Uran X, Radioaktinium, Radiothorium oder am besten durch Ionium.⁵

Ein Nachteil der Indikatormethoden besteht darin, daß die Messung zur Vermeidung von Absorption der Strahlen des Indikators in sehr dünnen Schichten stattfinden muß, was allerdings bei Löslichkeitsbestimmungen ohnedies realisiert ist; bei unseren Versuchen war etwa $\frac{1}{1000}$ mg Bleichromat auf einer Fläche von 10 qcm ausgebreitet. Ein Vorteil besteht darin, daß unabhängig von etwaigen

¹ O. WEIGEL, l. c.

² I. BERNFELD, *Z. physik. Chem.* 25 (1898) betrachtet die PbS-Elektrode als eine umkehrbare Elektrode zweiter Art und berechnet aus der elektromotorischen Kraft der Kette $\text{Pb} \mid \frac{1}{2}\text{-n. Pb(NO}_3)_2 \mid \frac{1}{2}\text{-n. NaHS} \mid \text{PbS}$ die Bleiionenkonzentration an der PbS-Elektrode bei einer Atmosphäre Schwefelwasserstoffdruck zu 10^{-4} .

³ A. FLECK, *Proc. Chem. Soc.* 29 (1913), 7.

⁴ FLECK, l. c.

⁵ SODDY, *Radiochemistry* (London 1911).

Verunreinigungen nur die Menge des indizierten Elementes gemessen wird, während bei anderen sehr vervollkommenen mikroanalytischen Bestimmungsmethoden, z. B. bei der Benutzung der Mikrowage, immer die Gefahr besteht, daß man unsichtbare Verunreinigungen mit bestimmt. Die Empfindlichkeit der Indikatormethoden ist außerdem noch bedeutend größer und kann, vorausgesetzt daß genügende Mengen radioaktiver Substanz zur Verfügung stehen, fast unbegrenzt gesteigert werden.

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe von Ra D als Indikator des Bleis die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° zu $1.2 \cdot 10^{-5}$ g pro Liter, die des Bleisulfids bei 25° in reinem Wasser zu $3 \cdot 10^{-4}$, in H₂S gesättigtem Wasser zu $1.5 \cdot 10^{-4}$ g pro Liter bestimmt.

Wien, Institut für Radiumforschung d. k. k. Akademie d. Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1913.
