

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Erdalkalianalyse

1. Teil. Der Fällungsaustausch

Von

H. BALLCZO und G. DOPPLER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 17. Februar 1956)

I. Einleitung

Ein Überblick über die Literatur der Erdalkalianalyse^{10, 12} lehrt, daß trotz zahlreicher Publikationen auf diesem Gebiet kaum einige Methoden geeignet sind, eine rasche und exakte Trennung der Erdalkali-Ionen zu ermöglichen. Soll beispielsweise Calcium von Magnesium getrennt werden — einer der häufigsten analytischen Arbeitsgänge —, so wird vielfach als beste Methode die Fällung des Calciums als Oxalat oder Carbonat angegeben. Größere Magnesiummengen führen zur Mitfällung von Magnesiumoxalat und müssen daher unbedingt durch doppelte Fällung vom Calcium beseitigt werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Strontium und Barium fallen selbstverständlich auch diese mit aus und müssen daher durch Überführung in die Nitrate und nachherige Extraktion mit konzentrierter Salpetersäure (D 1,45) weiter abgetrennt werden^{7, 17, 19, 25}. Die Einführung von Äthylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner für die Analyse der Erdalkalimetalle^{11, 18} ermöglichte in essigsaurer Lösung wohl die vollständige Abtrennung des Calciums vom Magnesium als Oxalat durch einmalige Fällung, bedeutet aber für die Calcium-Strontium-Barium-Trennung keinen Vorteil, da auch hier Strontium- und Barium-Ionen im Oxalatniederschlag enthalten sind. Obwohl es uns gelungen war — darüber soll noch an anderer Stelle berichtet werden —, eine von B. SANSONI²³ empfohlene qualitative Trennungsmethode (Extraktion des Calciumnitrates mit Eisessig, wobei Strontiumnitrat ungelöst bleibt) zu einer quantitativen Calcium-Strontium-Mikrotrennung auszuarbeiten, stellten wir uns dennoch die Aufgabe, die verschiedenen Erdalkalitrennungsgänge zu erproben, um wenigstens im Makromaßstab eine rasche und exakte Erdalkalitrennungsmethode zu finden.

In erster Linie schien uns hierfür der Fällungsaustausch geeignet zu sein. Infolge ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse bei den schwerer löslichen Erdalkalisalzen war es nämlich nicht sehr wahrscheinlich, daß Bedingungen gefunden werden könnten, die zur selektiven Fällung nur

eines Erdalkali-Ions führen würden. Weit eher war anzunehmen, daß unter geeigneten Voraussetzungen von fast jedem Erdalkali-Ion bei Vorliegen eines Gemisches schwerlöslicher Salze unter Zusatz eines Anions, welches zur Bildung einer schwerer löslichen Verbindung führt, eine

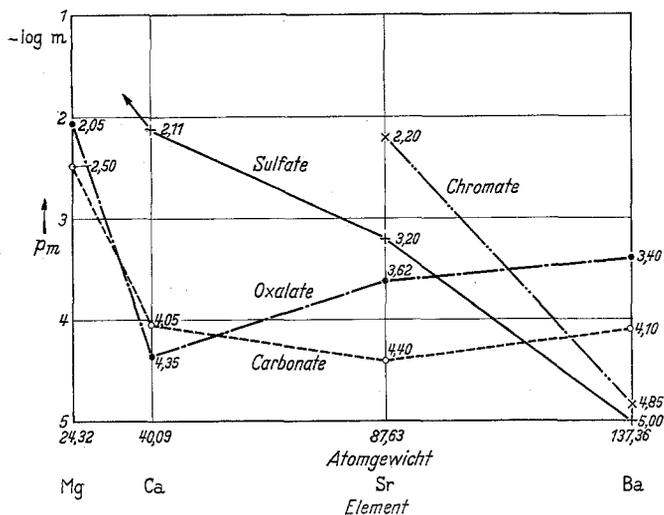
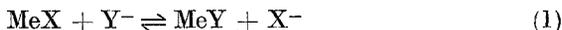


Abb. 1. Molare Löslichkeit m einiger schwerlöslicher Salze der Elemente der II. Hauptgruppe in Abhängigkeit vom Atomgewicht

selektive Umwandlung (Fällungsaustausch) nur eines Erdalkali-Ions zu erreichen sein werde. Abb. 1 läßt durch die vielen Überschneidungen der Kurvenzüge diese Annahme als nicht unbegründet erscheinen, zumindest überall dort, wo die schwerlöslichen Erdalkalisalze wirklich nebeneinander ohne Mischkristallbildung vorliegen.

II. Prinzip der Methode

Schon B. L. CLARKE u. H. W. HERMANCE⁸ verwendeten das Prinzip des Fällungsaustausches, um selektiv Kupfer an Cadmiumsulfid sowie Blei an Zinksulfid oder Calciumcarbonat anzureichern. Als Träger-substanz diente ihnen Filterpapier. Unabhängig davon benützten H. BALLCZO u. G. MONDL⁶ das gleiche Prinzip, um an auf Bimsstein niedergeschlagenem Silberbromid (Austauschersäule) Jod-Ionen, an Silberchlorid Brom-Ionen und an Silberdichromat Chlor-Ionen anzureichern. Nach dieser Arbeit besteht dieser sogenannte Fällungsaustausch in der Umwandlung eines schwerlöslichen Salzes MeX in ein noch schwerer lösliches Salz MeY , wobei X^- sofort aus dem Gleichgewicht entfernt (Ablauf der Säule) wird. Die Umwandlung vollzieht sich solcherart gemäß der Reaktionsgleichung:



leicht quantitativ nach rechts, wobei

$$L_{\text{MeY}} < L_{\text{MeX}} \quad (2)$$

ist.

Im Gegensatz zu diesem „fluktuierenden“ Fällungsaustausch mußte zur Trennung der Erdalkali-Ionen der „stagnierende“ Fällungsaustausch — d. h. ein abgeschlossenes System — angewandt werden, da die vorliegenden größeren Probemengen eine erhöhte Reaktionsdauer verlangten. In diesem Falle ist demnach der Bodenkörper stets mit der wäßrigen Lösung im Gleichgewicht. Die Konzentration des gelösten Ions Me^+ muß dann gleichzeitig die beiden Löslichkeitsprodukte

$$[\text{Me}^+] \cdot [\text{X}^-] = L_{\text{MeX}} \quad (3)$$

und

$$[\text{Me}^+] \cdot [\text{Y}^-] = L_{\text{MeY}} \quad (4)$$

erfüllen. Es besteht nunmehr ein Gleichgewicht und der Doppelpfeil ist berechtigt. Wie daraus ersichtlich, verhalten sich die Konzentrationen der Anionen in der Lösung zueinander wie die Löslichkeitsprodukte ihrer Salze¹⁵, also

$$[\text{X}^-] : [\text{Y}^-] = L_{\text{MeX}} : L_{\text{MeY}} \quad (5)$$

Durch Zugabe des Anions Y^- , z. B. in Form des leicht löslichen Salzes KY , zu dem im Gleichgewicht stehenden System (1) löst sich der Bodenkörper MeX teilweise auf, während MeY zusätzlich ausfällt, bis die Bedingung (5) wieder erfüllt ist.

$$[\text{Y}^-] = [\text{X}^-] \cdot \frac{L_{\text{MeY}}}{L_{\text{MeX}}} \quad (6)$$

Soll das Ion X^- zur Gänze in Lösung gebracht, d. h. MeX in MeY umgewandelt werden, dann muß der Zusatz von KY mindestens so groß sein, daß nicht nur das Anion X^- im Niederschlag durch eine äquivalente Menge Y^- ersetzt wird, sondern auch das durch die Auflösung von X^- bedingte Anwachsen des Zählers in Gl (7) durch eine Vergrößerung des Nenners zur Kompensation gelangt. Damit ist aber auch der Grenzfall der Bedingung:

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} = \text{const.} \quad (7)$$

(die ja nur so lange Geltung hat, als beide Bodenkörper vorliegen) erreicht. Jede weitere Zugabe von Y^- verringert gemäß dem MWG nur die Me^+ -Konzentration, verändert aber nicht mehr die X^- -Konzentration. Das System genügt nicht mehr den Bedingungen (5) bzw. (6). Der Überschuß an Y^- hat zur Folge, daß

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} < \frac{L_{\text{MeX}}}{L_{\text{MeY}}} \text{ oder } [\text{Y}^-] > [\text{X}^-] \cdot \frac{L_{\text{MeY}}}{L_{\text{MeX}}} \quad (8)$$

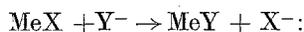
wird, was die Bedingung für den Vollzug des Fällungsaustausches, d. h. des Reaktionsablaufes nach rechts, bildet. Es existiert nur mehr ein Bodenkörper; alles MeX ist in MeY umgewandelt.

Theoretisch kann natürlich auch der Vorgang in umgekehrter Richtung ablaufen; dies käme einer Umwandlung des schwerer löslichen Salzes in das leichter lösliche gleich und würde bedeuten, daß

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} > \frac{L_{\text{MeX}}}{L_{\text{MeY}}} \text{ oder } [\text{Y}^-] < [\text{X}^-] \cdot \frac{L_{\text{MeY}}}{L_{\text{MeX}}} \quad (9)$$

sein müßte. Dies ist für den Fall geringer Löslichkeitsunterschiede, wie sie bei den Erdalkalisalzen oft bestehen, schon in Erwägung zu ziehen.

Zusammenfassend sind demnach die Bedingungen für:



$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} < \frac{L_{\text{MeX}}}{L_{\text{MeY}}}$$

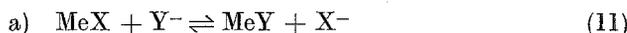
und für:



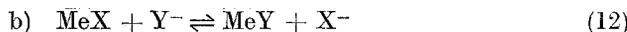
$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} > \frac{L_{\text{MeX}}}{L_{\text{MeY}}}$$

(10)

Liegen als Bodenkörper die ungleich schwer löslichen Salze zweier Kationen mit gleichem Anion (MeX , $\overline{\text{MeX}}$) vor, so muß man durch Zugabe eines geeigneten Fällungsmittels erreichen können, daß in einem der Salze das Anion ausgetauscht wird, während das andere Salz unverändert bleibt. Die Bedingungen für den Ablauf der Reaktion nach rechts:



und das Nichtablaufen von:



also für: $\text{MeX} + \overline{\text{MeX}} + \text{Y}^- \rightarrow \overline{\text{MeY}} + \overline{\text{MeX}} + \text{X}^-$

sind nach dem vorhin Gesagten

$$\text{für a): } \frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} < \frac{L_{\text{MeX}}}{L_{\text{MeY}}} \quad (13)$$

$$\text{für b): } \frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} > \frac{L_{\overline{\text{MeX}}}}{L_{\overline{\text{MeY}}}}$$

Da nach obigen Erörterungen ein genügend großer Überschuß an KY auch eine Umwandlung nach der Gl (12) bewirken kann, muß dem KY auch KX zugesetzt werden, so daß während des Reaktionsablaufes — ein genügender Überschuß an Austauschlösung vorausgesetzt —

$$\frac{L_{\overline{\text{MeX}}}}{L_{\overline{\text{MeY}}}} < \frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} < \frac{L_{\text{MeX}}}{L_{\text{MeY}}} \quad (14)$$

bleibt.

In analoger Weise ist es bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer Kationen ($\text{Me}_1, \text{Me}_2, \dots, \text{Me}_n, \text{Me}_{n+1}, \dots$) möglich, einzig durch Wahl des Verhältnisses $[\text{X}^-] : [\text{Y}^-]$ eine beliebige Anzahl von Kationen dem Fällungsaustausch zu unterwerfen. Wenn

$$\frac{L_{\text{Me}_1\text{X}}}{L_{\text{Me}_1\text{Y}}} < \frac{L_{\text{Me}_2\text{X}}}{L_{\text{Me}_2\text{Y}}} < \dots < \frac{L_{\text{Me}_n\text{X}}}{L_{\text{Me}_n\text{Y}}} < \frac{[\text{X}^-]}{[\text{Y}^-]} < \frac{L_{\text{Me}_{n+1}\text{X}}}{L_{\text{Me}_{n+1}\text{Y}}} \dots \quad (15)$$

ist, dann bleiben in jedem Fall die Salze der Kationen mit einem Index $\leq n$ unverändert, während bei denen mit einem Index $\geq n + 1$ das Anion ausgetauscht wird. Selbstverständlich gelingt dieses Vorhaben um so leichter, je breiter das Intervall ist, je mehr Zehnerpotenzen dem Konzentrationsverhältnis $[\text{X}^-] : [\text{Y}^-]$ zur Verfügung stehen.

Das Verhältnis $[\text{X}^-] : [\text{Y}^-]$ in der Austauschlösung ist durch die Bedingung (14) gegeben. Jedoch muß die absolute Menge von X^- und Y^- so gewählt werden, daß obige Bedingung auch nach Vollendung des Fällungsaustausches, d. h. nach dem vollständigen Verschwinden des umzuwandelnden Salzes (Me_{n+1}X), noch erhalten bleibt. Die durch den Fällungsaustausch hervorgerufene Verarmung der Lösung an Y^- darf ebenso wie die entsprechende Zunahme von X^- kein Überschreiten der erlaubten Grenzen bewirken. Erst dann ist die Umsetzung als quantitativ zu betrachten. Hierin liegt auch der Grund, warum viele in der Literatur beschriebene ähnliche Verfahren^{10, 12} nicht den gewünschten Erfolg brachten.

Tabelle 1. Löslichkeitsprodukte
einiger schwerlöslicher Salze der Elemente der II. Hauptgruppe

Kation \ Anion	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
CO ₃ ²⁻	10 · 10 ⁻⁶	0,008 · 10 ⁻⁶	0,0016 · 10 ⁻⁶	0,007 · 10 ⁻⁶
SO ₄ ²⁻	*	60 · 10 ⁻⁶	0,4 · 10 ⁻⁶	0,0001 · 10 ⁻⁶
CrO ₄ ²⁻	*	*	40 · 10 ⁻⁶	0,0002 · 10 ⁻⁶
C ₂ O ₄ ²⁻	80 · 10 ⁻⁶	0,0018 · 10 ⁻⁶	0,06 · 10 ⁻⁶	0,16 · 10 ⁻⁶

* leicht löslich.

Tabelle 2. Molare Löslichkeiten
einiger schwerlöslicher Salze der Elemente der II. Hauptgruppe in mMol (10⁻³ Mol)

Kation \ Anion	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
CO ₃ ²⁻	3,2	0,09	0,04	0,08
SO ₄ ²⁻	*	7,7	0,63	0,01
CrO ₄ ²⁻	*	*	6,3	0,014
C ₂ O ₄ ²⁻	8,9	0,045	0,24	0,4

* leicht löslich.

Die beabsichtigte Trennung kann nun direkt erfolgen, wenn ein Lösungsmittel gefunden wird, das nur ein Salz, entweder $\overline{\text{MeX}}$ oder $\overline{\text{MeY}}$, löst. Andererseits kann auch eine indirekte Trennung herangezogen werden, wenn das durch den Fällungsaustausch in Lösung gegangene Anion X^- oder das verbrauchte Anion Y^- , die beide dem Kation Me^+ äquivalent sind, auf irgendeinem Wege bestimmt werden können.

Nach Betrachtung von Tab. 1 bzw. 2 (vgl. auch Abb. 1, S. 17) erkennt man unschwer, daß zur gemeinsamen Fällung der Erdalkalien nur Oxalate in Frage kommen. Sulfate und Carbonate sind sowohl wegen ihrer gelegentlichen Mischkristallbildung als auch wegen ihrer häufig beachtlichen Adsorptionseigenschaften^{1, 14, 20, 24} ungeeignet. Als Austausch-Ion kommt für Barium das Sulfat-Ion und für Strontium das Carbonat-Ion in Betracht. Der Austauschlösung muß so viel Oxalat zugesetzt werden, daß das Calciumoxalat nicht zur Umwandlung gelangt.

Tabelle 3. Quotienten der Löslichkeitsprodukte (Q_L)

Für den Fällungsaustausch der:	Q_L	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	
Oxalate nach dem Carbonat	$\frac{\text{LMeC}_2\text{O}_4}{\text{LMeCO}_3} = 10^x$	$\begin{cases} 10^x \\ x \end{cases}$	0,23	38	23
			— 0,64	1,58	1,36
Oxalate nach dem Sulfat	$\frac{\text{LMeC}_2\text{O}_4}{\text{LMeSO}_4} = 10^x$	$\begin{cases} 10^x \\ x \end{cases}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,15	1600
			— 4,48	— 0,82	3,2

Für den Fällungsaustausch der Oxalate nach dem Carbonat mit Oxalat-Carbonat-Lösung haben nach Tab. 3 folgende Exponenten (x) der Quotienten der jeweiligen Löslichkeitsprodukte (Q_L) Geltung:

für	Ca	Ba	Sr
x:	— 0,64	1,36	1,58

Setzt man das Verhältnis der Oxalat-Ionenkonzentration zur Carbonat-Ionenkonzentration der Austauschlösung, welches wir mit Q_C bezeichnen wollen, gleich 10^y , so ist klar, daß y alle Werte zwischen — 0,64 und 1,36 bzw. 1,58 annehmen kann.

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = Q_C = 10^y$$

$$-0,64 < y < 1,36 \text{ bzw. } 1,58.$$

Das bedeutet, daß sowohl Strontiumoxalat bei Abwesenheit von Barium (Differenz der x-Werte = 2,22) als auch Bariumoxalat bei Abwesenheit von Strontium (Differenz der x-Werte = 2,00) in einem Gemisch mit Calciumoxalat selektiv in das Carbonat umgewandelt werden kann. Ebenso wird verständlich, daß eine Trennung des Strontiums von Barium (Differenz der x-Werte = 0,22) äußerst schwierig ist, so daß in diesem Falle Barium am besten vorher entfernt wird. Eine gemeinsame Umwandlung des Barium- und Strontiumoxalates in das Carbonat führt

wegen einer möglichen Mischkristallbildung auch über eine weitere Abtrennung nicht zum Ziel. Eine selektive Umwandlung des Bariumoxalates neben Strontium- und Calciumoxalat gelingt nur mit einem Fällungsaustausch nach dem Sulfat.

Während der Austauschreaktion steigt der Wert von y an. Daher muß Sorge getragen werden, daß die obere Grenze des y , in unserem Falle also 1,36 bzw. 1,58, die Gleichgewichtslage, nicht erreicht wird, da sonst die vollständige Umwandlung in Frage gestellt ist.

Für den Fällungsaustausch der Oxalate nach dem Sulfat mit Oxalat-Sulfat-Lösung gelten die x -Werte:

	Ca	Sr	Ba
x :	— 4,48	— 0,82	3,20

Sicherlich sind die Intervalle für den dekadischen Exponenten (z) des Verhältnisses der zum Austausch angewandten Anionen ($10^z = Q_C = [C_2O_4^{2-}] : [SO_4^{2-}]$) verblüffend groß. Doch ist der Absolutwert von Q_L für Strontium so klein, daß er kaum unterboten werden kann, d. h., daß ein Fällungsaustausch des Oxalatgemisches nach dem Sulfat selektiv nur für Barium möglich ist.

Schließlich muß erwähnt werden, daß ähnliche Austauschreaktionen (stagnierender Fällungsaustausch) in der Literatur wohl zahlreich beschrieben und kritisiert, jedoch ihre Fehlerquellen nicht vollständig erkannt wurden^{10, 12}. Viel zu wenig Beachtung wurde z. B. der Mischkristallbildung^{2, 9, 13, 14, 21, 22} geschenkt, die immer dann zu befürchten ist, wenn Barium und Strontium gemeinsam als Sulfat oder Carbonat gefällt werden. Es überrascht nicht, daß im Falle einer Oxalatfällung dieser Übelstand nicht eintritt, kristallisieren doch die Oxalate des Bariums und Strontiums nach verschiedenen Systemen. Zwischen Strontium und Calcium sind Mischkristalle weit seltener^{2, 9, 13, 14, 21, 22}. Weiter wurde bei vielen Arbeiten verabsäumt, der Austauschlösung ein Salz mit dem gleichen Anion, das im Niederschlag schon enthalten ist, zuzusetzen. In diesem Falle kann nach dem oben Ausgeführten der Fällungsaustausch weiter als beabsichtigt fortschreiten und sogar zur vollständigen Umwandlung aller Salze führen (vgl. Gl 11—14).

III. Anwendung auf die Strontium-Calcium-Trennung

Nach dem vorhin Gesagten müßte das zum Austausch der Oxalate des Strontiums und Calciums angewandte Reagens für den selektiven Austausch des Strontiums nach dem Carbonat ein Konzentrationverhältnis (Q_C) der Oxalat- zu den Carbonat-Ionen $> 0,23$ und < 38 besitzen. Da jedoch die Umwandlung wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei Siedehitze durchgeführt wurde und durch die Temperaturerhöhung eine Verschiebung bei den Carbonaten zu kleineren und

Tabelle 4. Anwendung des Fällungsaustausches zur indirekten Trennung des Calciums von Strontium

Nr.	Niederschlag $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CO}_3^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \\ \text{SrC}_2\text{O}_4 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{CaC}_2\text{O}_4 \\ \text{SrCO}_3 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \end{array} \right.$ (in Lösung)											
	ml Verbrauch an 0,1 n KMnO ₄ -Lösung		mg Calcium		Fehler		ml Verbrauch* an 0,1 n KMnO ₄ -Lösung		mg Strontium		Fehler	
	gegeben	gefunden	in mg	in %	in mg	in %	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	in mg	in %
24+	3,05	6,11	6,72	-0,61	-9,08	-0,61	6,15	26,86	26,94	+0,08	+0,30	
25+	3,22	6,45	6,72	-0,27	-4,02	-0,27	6,08	26,86	26,64	-0,22	-0,82	
26+	3,39	6,79	6,72	+0,07	+1,04	+0,07	6,11	26,86	26,77	-0,09	-0,34	
28+	6,66	13,35	13,43	-0,08	-0,60	-0,08	6,16	26,86	26,99	+0,13	+0,48	
29+	6,63	13,29	13,43	-0,14	-1,04	-0,14	6,09	26,86	26,68	-0,18	-0,67	
32°	2,58	5,17	13,43	-8,26	-61,50	-8,26	19,37	67,15	84,87	+17,72	+26,39	
33°	2,19	4,39	13,43	-9,04	-67,31	-9,04	19,64	67,15	86,05	+18,90	+28,15	
48×	14,48	29,02	29,08	-0,06	-0,21	-0,06	10,94	47,85	47,93	+0,08	+0,17	
49×	§	§	8,01	§	§	§	10,50	46,01	46,01	±0,00	±0,00	

* Gefunden als Differenzwert (Doppeltitration) von Verbrauch der ausgetauschten Lösung und dem Leerwert der Austauschlösung (lag etwa in der gleichen Größenordnung).

+ Der Austausch wurde bei Zimmertemperatur mit 0,1 n K₂C₂O₄-0,4 n K₂CO₃-Lösung vorgenommen (Qc = 0,25).

° Der Austausch wurde bei etwa 90° C mit 0,1 n K₂C₂O₄-0,4 n K₂CO₃-Lösung vorgenommen; wegen des zu kleinen Qc ergeben sich Überwerte zufolge Mitumwandlung von Teilen an Calcium (Qc = 0,25).

× Der Austausch wurde bei etwa 90° C mit 0,1 n K₂C₂O₄-0,2 n K₂CO₃-Lösung vorgenommen (Qc = 0,5).

§ Calcium wurde nicht bestimmt.

bei den Oxalaten zu größeren Werten des Löslichkeitsproduktes führt, mußte auch Q_C auf 0,5 erhöht werden, so daß die Normalität der Austauschlösung an Carbonat 0,2 und an Oxalat 0,1 betrug. So verläuft der Fällungsaustausch viel rascher und verbürgt dadurch günstigere Ergebnisse. Beleganalysen sind in Tab. 4 (S. 23) zusammengestellt.

IV. Die Abtrennung des Bariums durch Nachfällung

Die Abtrennung des Bariums kann aus zwei Gründen nicht in analoger Form zur Strontium-Calciumtrennung durch Überführung des Bariumoxalates in das Sulfat durchgeführt werden. Die erste Ursache liegt in der allzu großen Löslichkeit des Bariumoxalates, die schon bei der Oxalatfällung zu relativ großen Verlusten an Barium führt. Eine von T. MATSUMOTO¹⁶ empfohlene Arbeitsbedingung, durch die eine quantitative Fällung des Bariumoxalates gelingt, konnte bei Anwesenheit nennenswerter Mengen an Strontium und Calcium, die bei unseren Untersuchungen unerlässlich ist, wegen Bildung von Konzentrationsniederschlägen an Erdalkalichloriden nicht eingehalten werden.

Das zweite Hindernis stellte die (gegenüber dem Fällungsaustausch nach dem Carbonat) bei Zimmertemperatur noch viel geringere Umwandlungsgeschwindigkeit in das Sulfat dar, die auch hier ein Arbeiten

Tabelle 5. Erfassung der Begleit-Ionen
bei vollständigem Austausch des Bariumoxalats nach Bariumsulfat

Nr.	ml Verbrauch an 0,1 n KMnO ₄ -Lösung	mg Calcium bzw. Strontium		Fehler		Nach vorheriger Umsetzung von mg Barium
		gegeben	gefunden	in mg	in %	
51	24,27	106,1 Sr	106,3	+ 0,2	+ 0,19	91,9
89	6,67	13,43 Ca	13,37	- 0,06	- 0,45	118,5
90	6,71	13,43 Ca	13,45	+ 0,02	+ 0,15	118,5
91	15,25	67,15 Sr	66,82	- 0,33	- 0,49	118,5
92	15,20	67,15 Sr	66,61	- 0,54	- 0,80	118,5

Tabelle 6. Die Trennung des Bariums vom Strontium durch Sulfatnachfällung

Nr.	BaC ₂ O ₄		+ SO ₄ ²⁻ → C ₂ O ₄ ²⁻ + { BaSO ₄		SrC ₂ O ₄ → SrCO ₃ + CO		Fehler	
	mg Barium		Fehler		mg Strontium		Fehler	
	gegeben	gefunden*	in mg	in %	gegeben	gefunden*	in mg	in %
61	302,5	301,1	- 1,4	- 0,46	29,6	30,0	+ 0,4	+ 1,35
62	100,7	99,7	- 1,0	- 0,99	100,3	100,4	+ 0,1	+ 0,10
63	31,3	31,3	± 0,0	± 0,00	299,2	299,0	- 0,2	- 0,07
64	11,4	10,7	- 0,7	- 6,14	1001,2	1002,0	+ 0,8	+ 0,08
69	306,4	306,9	+ 0,5	+ 0,16	29,0	28,4	- 0,6	- 2,07
70	102,4	102,0	- 0,4	- 0,39	95,9	95,8	- 0,1	- 0,10
71	29,4	29,8	+ 0,4	+ 1,36	303,7	303,9	+ 0,2	+ 0,07

* Barium wurde als BaSO₄ bestimmt, Strontium aus der Differenz (BaSO₄ + SrCO₃) - BaSO₄.

bei Siedehitze erforderte. Wegen der Änderung der Löslichkeitsprodukte mit der Temperatur wurde eine an Oxalat-Ion 0,1 n, an Sulfat-Ion 0,3 n Austauschlösung ($Q_C = 0,33$) angewandt. Tab. 5 zeigt, daß diese Lösung eine selektive Umwandlung des Bariumoxalates nach dem Sulfat vollständig ermöglicht ohne Strontium und Calcium mitzuerfassen, so daß diese Elemente ohne Pluswert richtig erhalten werden konnten.

Filtrierte man nun die erhaltene Oxalatfällung nicht und versetzt diese Lösung mit dem Austauschreagens, so kann man auf diese Weise auch jene Bariummenge erfassen, die zufolge des großen Löslichkeitsproduktes sonst verloren gegangen wäre, und so auch vom Barium genaue Werte erhalten. Hierdurch wurde auch eine Mischkristallbildung zwischen Barium- und Strontiumsulfat verhindert. Wegen des hohen Q_L -Wertes von Barium (vgl. Tab. 3) ist eine Störung des quantitativen Austausches des Bariumoxalates nach dem Sulfat durch den in der Lösung vorliegenden Überschuß an Oxalat-Ion (herrührend von der Oxalatfällung) nicht zu befürchten. Zu bemerken ist nur — und hierin liegt das Wesentliche —, daß die Nachfällung

Tabelle 7. Barium-Strontium-Calcium-Trennung durch Nachfällung und Fällungsaustausch

Nr.	g Barium (best. als BaSO ₄)		Fehler		ml Ver- brauch* an 0,1nKMnO ₄ - Lösung	g Strontium		Fehler		ml Ver- brauch an 0,1nKMnO ₄ - Lösung	g Calcium		Fehler	
	gegeben	gefunden	in mg	in %		gegeben	gefunden	in mg	in %		gegeben	gefunden	in mg	in %
73	1,0263	1,0278	+ 1,5	+ 0,14	2,40	0,0111	0,0105	- 0,6	- 5,41	14,33+	0,2883	0,2871	- 1,2	- 0,42
74	0,9993	0,9991	- 0,2	- 0,02	2,15	0,101	0,0094	- 0,7	- 6,93	14,82+	0,2992	0,2969	- 2,3	- 0,77
75	0,0995	0,1000	+ 0,5	+ 0,50	23,21	0,1029	0,1017	- 1,2	- 1,17	17,58+	0,3508	0,3503	- 0,5	- 0,14
76	0,1003	0,0996	- 0,7	- 0,70	23,07	0,1023	0,1011	- 1,2	- 1,17	14,60+	0,2940	0,2926	- 1,4	- 0,47
77	0,101	0,0997	- 0,4	- 3,96×	22,84+	1,0061	1,0006	- 5,5	- 0,56	15,49+	0,3131	0,3104	- 2,7	- 0,86
78	0,0129	0,0125	- 0,4	- 3,10×	22,05+	0,9646	0,9660	+ 1,4	+ 0,15	15,23+	0,3082	0,3052	- 3,0	- 0,97

* gefunden als Differenzwert (Doppeltitration) von Verbrauch der ausgetauschten Lösung und dem Leerwert der Austauschlösung (lag etwa in der gleichen Größenordnung).

+ Bestimmung in $\frac{1}{10}$ der Probe.

× Bedingt durch Wägefehler, vgl. die genauere maßanalytische Bestimmung des Bariumsulfats nach Aufschluß mit Natriummethylphosphat⁴.

keineswegs unmittelbar nach der Oxalatfällung durchgeführt werden kann. Die Oxalate, insbesondere das Strontiumoxalat, benötigen einige Zeit zum quantitativen Ausfallen und daher kann eine vorzeitige Nachfällung mit Sulfat-Ion durch Mischkristallbildung zwischen Barium- und Strontiumsulfat die Analysenwerte merklich beeinflussen. Wartet man aber 4 Std mit der Nachfällung zu, dann sind die Werte zufriedenstellend.

An Hand einiger Trennungen von Barium und Strontium bzw. von Barium, Strontium und Calcium läßt sich die Exaktheit der Methode ersehen (siehe Tab. 6 und 7, S. 24 u. 25).

Im weiteren Arbeitsgang muß der Niederschlag von Bariumsulfat, Strontiumoxalat und Calciumoxalat mäßig geglüht werden (600—800° C), da sonst das Bariumsulfat beim folgenden Behandeln mit verdünnter Salzsäure teilweise in Lösung gehen würde. Durch diesen Vorgang werden die Oxalate in Carbonate (bzw. Oxyde) übergeführt, so daß ihre Herauslösung durch Salzsäure leicht erfolgen kann. Nach Filtration des Bariumsulfats, welches nach sorgfältigem Waschen und Glühen als solches bestimmt wird, kann man nunmehr nach neuerlicher Fällung des verbleibenden Calciums und Strontiums als Oxalat diese durch Fällungsaustausch nach dem Carbonat trennen.

Enthält die Probe außer den Erdalkalien noch Magnesium, so stört dieses die Bestimmung keinesfalls, da die gegebenenfalls verunreinigten Oxalate ohnehin umgefällt werden müssen.

V. Arbeitsvorschrift

Die 100 ml betragende saure Lösung der Erdalkali-Ionen wird mit 2 g Ammoniumoxalat versetzt und die Fällung bei Wasserbadtemperatur durch Zugabe von verdünntem Ammoniak bis zum Farbumschlag von Methylrot vorgenommen. Nach 4 Std erfolgt die Fällung des Bariums bei Siedehitze mit einer Lösung von etwa 5 g Ammoniumsulfat in möglichst wenig Wasser. Die Probe muß etwa $\frac{1}{2}$ Std auf dem Wasserbad belassen werden, damit sich das bereits ausgefallene Bariumoxalat in das Sulfat umwandelt. Rühren beschleunigt die Umsetzung. Man läßt nun mindestens 6 Std — am besten über Nacht — absitzen. Der Niederschlag wird durch einen Sintertiegel filtriert und bei 600° C geglüht. Diese Temperatur soll nur nach und nach erreicht werden, um durch die entstehende Gasentwicklung keine Verluste zu erhalten. Das so gebildete Strontium-, Calcium- und u. U. Magnesiumcarbonat wird mit wenig 2 n Salzsäure herausgelöst und das Bariumsulfat nach erneutem Glühen bei 800° C ausgewogen. Die Bestimmung kleiner, mit der Waage nicht genau genug erfaßbarer Mengen an Bariumsulfat kann auch nach Aufschluß mit Natriummetaphosphat maßanalytisch erfolgen⁴.

Das saure Filtrat wird abermals mit 2 g festem Ammoniumoxalat versetzt und wie bereits beschrieben mit Ammoniak gefällt. Nach vierstündigem Absitzen in der Kälte werden die ausgeschiedenen Oxalate am besten mit einem Makrofilterstäbchen abfiltriert und mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung und schließlich mit 10 ml Wasser gewaschen. Der im Becherglas verbleibende Rückstand wird mit einer genügenden (für 0,1 g Strontium genügen 20,00 ml) Menge Austauschlösung (0,1 n an Kaliumoxalat und 0,2 n an Kaliumcarbonat) $\frac{1}{2}$ Std auf dem Wasserbad

behandelt, durch dasselbe Filterstäbchen abgesaugt und das Filtrat samt Waschwasser nach Zusatz von 4 ml Schwefelsäure (1 : 4) (Vorsicht vor Substanzverlusten durch Spritzen!) mit 0,1 n bzw. 0,01 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Fällungsaustausch wird einmal wiederholt und darf bei richtigem Arbeiten beim zweiten Mal nur geringfügige Abweichungen vom Leerwert der Austauschlösung bei gleichen Titrationsbedingungen zeigen⁵. Eine gleiche Menge Austauschlösung wird unter gleichen Bedingungen (Endvolumen, Säurekonzentration, Temperatur) titriert (Doppeltitration)³. Die Differenz der Verbräuche entspricht dem wahren Strontiumgehalt.

Das Calciumoxalat wird mit 4 ml Schwefelsäure (1 : 4) und etwas Wasser gelöst und wieder durch dasselbe Filterstäbchen (das Stäbchen verblieb immer im Becherglas) abgesaugt. Die Titration wird sofort mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung vorgenommen.

Zusammenfassung

Die Grundlagen des Fällungsaustausches im abgeschlossenen System wurden theoretisch klargestellt und das Kriterium für die Richtung des Reaktionsablaufes gegeben. Am Beispiel einer quantitativen Trennung der Erdalkali-Ionen konnte die Brauchbarkeit des Verfahrens als analytische Methode gezeigt werden.

Die Erdalkali-Ionen werden als Oxalate gefällt. Ohne Filtration wird nun das Bariumoxalat durch Zugabe von Ammoniumsulfatlösung in das Bariumsulfat umgewandelt. Nach Filtration, Glühen und Trennung mit verdünnter Salzsäure wird die Oxalatfällung wiederholt. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren dem Fällungsaustausch mit 0,1 n Kaliumoxalat-0,2 n Kaliumcarbonatlösung unterworfen, wobei Strontiumoxalat in Strontiumcarbonat umgewandelt wird, während Calciumoxalat unverändert bleibt. Die Bestimmung des Bariums kann gravimetrisch oder maßanalytisch vorgenommen werden, die Bestimmung des Strontiums und Calciums erfolgt indirekt durch Titration der äquivalenten Oxalatmenge.

An diesem Beispiel der Erdalkalitrennung sollte zunächst nur die universelle Brauchbarkeit des Prinzips von Austauschreaktionen an festen Niederschlägen gezeigt werden. Eine endgültige und für alle Zwecke brauchbare Lösung des Problems der Erdalkalitrennung ist hier weder zu geben beabsichtigt noch möglich. Die Lösung kann nur, wenn überhaupt, durch Kombination dieses Prinzips mit den Errungenschaften der Komplexchemie ermöglicht werden, was jedoch einer weiteren Arbeit, die wir demnächst zu veröffentlichen beabsichtigen, vorbehalten bleiben möge.

Literatur

- ¹ BALAREW, D.: Z. anorg. allg. Chem. **123**, 69 (1923); **168**, 154, 292 (1928); diese Z. **72**, 303 (1927); **101**, 161 (1935). — ² BALAREW, D.: diese Z. **101**, 161 (1935). — ³ BALLCZO, H.: diese Z. **134**, 321 (1951). — ⁴ BALLCZO, H., u. G. DOPPLER: Mikrochim. Acta **1954**, 403; vgl. diese Z. **145**, 203 (1955). — ⁵ Vgl. H. BALLCZO, u. O. KAUFMANN: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 237 (1951); vgl. diese Z. **136**,

213 (1952). — ⁶ BALLCZO, H., u. G. MONDL: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 997 (1951); **39**, 247 (1952); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/52); **139**, 235 (1953). — ⁷ BALLCZO, H., u. H. MUTHENTHALLER: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 152 (1952); vgl. diese Z. **139**, 451 (1953). — ⁸ CLARKE, B. L., u. H. W. HERMANCE: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 292 (1937); **10**, 591 (1938); vgl. diese Z. **115**, 429 (1938/39). — ⁹ CORK, J. M., u. S. L. GERHARD: Amer. Mineralogist **16**, 71 (1931). — ¹⁰ DUVAL, Cl., u. T. DUPUIS: Bull. Soc. chim. France [5] **16**, 567 (1949). — ¹¹ FLASCHKA, H.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 234 (1953); vgl. diese Z. **143**, 201 (1954). — ¹² FRESENIUS, R., u. G. JANDER: Handb. d. analyt. Chemie III, Quant. Analyse, Bd. IIa: Elemente der zweiten Hauptgruppe. Berlin: Springer 1940. — ¹³ GRAHMANN, W., N. Jb. Miner. **1920**, 6. — ¹⁴ HAHN, O., F. STRASSMANN u. W. SEELMANN-EGGEBERT: Z. Naturforsch. **1**, 545 (1946). — ¹⁵ KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Aufl., Bd. 1, S. 13. Berlin: Springer 1951. — ¹⁶ MATSUMOTO, T.: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 361 (1952); vgl. diese Z. **140**, 377 (1953). — ¹⁷ NOLL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 193 (1931); vgl. diese Z. **95**, 179 (1933). — ¹⁸ PRIBIL, R., u. L. FIALA: Chem. Listy **46**, 331 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953). — ¹⁹ RAWSON, S. G.: J. Soc. chem. Ind. **16**, 113 (1897); vgl. diese Z. **46**, 178 (1907). — ²⁰ RICHARDS, TH. W.: Z. anorg. allg. Chem. **23**, 383 (1900); vgl. diese Z. **41**, 50 (1902). — ²¹ RUMPF, E.: Z. physik. Chem. B **7**, 148 (1930). — ²² SANDONNINI, C.: Gazz. chim. ital. **44**, I, 342 (1914). — ²³ SANSONI, B.: Angew. Chem. **66**, 330 (1954). — ²⁴ STAGNO-D'ALCONTRES, G.: Gazz. chim. ital. **79**, 609 (1949); durch Chem. Zbl. **121**, I, 1013 (1950). — ²⁵ WILLARD, H. H., u. E. W. GOODSPPEED: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 414 (1936).

Univ.-Dozent Dr. H. BALLCZO, Wien IX, Währingerstr. 38 (II. Chem. Institut)

Central Salt Research Institute, Bhavnagar, India

Catalysis of Hydrogen Peroxide — Hydriodic Acid Reaction by Tungstate Ions

By

B. K. SHUKLA and J. V. S. RAMANJANEYULU

(Eingegangen am 12. Januar 1956)

The reaction between hydrogen peroxide and hydriodic acid has been used in the iodimetric estimation of peroxide. The slowness of the reaction is a disadvantage. But it can be accelerated by the use of large concentration of hydrogen ions and iodide. In the KINGZETT's² method, 10 ml. of hydrogen peroxide (of about 2 volume strength) are added to a mixture of 200 ml. sulphuric acid (2 N) and 20 ml. potassium iodide (10% w/v). The mixture is allowed to stand for 15 min and the iodine liberated is titrated with standard sodium thiosulphate. KOLTHOFF³ recommended the addition of 3 drops of 20% ammonium molybdate solution as a catalyst which renders the reaction almost instantaneous, under the prescribed conditions, but it was reported⁴ that the atmospheric oxidation of hydriodic acid is also accelerated. According to a method de-