

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DES FÄLLUNGSUSTAUSCHES VON SILBER- UND QUECKSILBERIONEN

Von

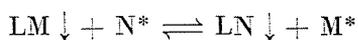
I. TEMESVÁRI* und E. BÁNYAI

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Vorgelegt von Prof. Dr. J. HOLLÓ

Wird ein schlecht lösliches Elektrolyt (LM) mit einer Lösung zusammengesüttelt die ein N^* -Ion enthält, das mit einer Komponente des Elektrolyts eine noch schlechter lösliche Verbindung (LN) bildet, so verläuft die Reaktion



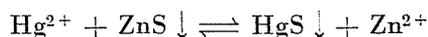
mehr oder weniger vollständig in Richtung nach rechts. Im Falle einer stöchiometrischen Umwandlung läßt sich die Menge der N^* -Ionen durch Bestimmung der freigesetzten M^* -Ionen ermitteln. Diese nach BALLCZO und MONDL [1] Fällungsaustausch genannten Vorgänge wurden bisher in erster Linie zur Bestimmung von Anionen (Chlorid und Sulfat) angewandt [2–10]. Vorteile der Methode sind im Falle der Bestimmung von Chlorid die sechsfache Titerzunahme beim Fällungsaustausch mit Silber, Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)jodat, im Falle des Sulfataustausches mit Bariumchromat, -oxalat und -jodat, überhaupt die Möglichkeit der titrimetrischen Bestimmung. Von BÁNYAI, ERDEY und SZABADVÁRY [11–13] wurde nach einheitlichen theoretischen Gesichtspunkten der Verlauf von Fällungsaustauschreaktionen studiert und hierzu auch Radiomarkierung angewandt.

Theoretische Untersuchung des Fällungsaustausches von Silber- und Quecksilber(II)ionen gegen Zinksulfid

Auf Grund der Löslichkeitsprodukte

$$L_{Ag_2S} = 1,6 \cdot 10^{-49}, L_{HgS} = 4 \cdot 10^{-53}, L_{ZnS} = 1,2 \cdot 10^{-23}$$

ist zu erwarten, daß die Reaktionen



in Richtung nach rechts vollständig verlaufen.

* Chemische Werke Gedeon Richter, Budapest

Der Umwandlungsgrad einer Fällungsaustauschreaktion wird durch den Umwandlungsquotienten gekennzeichnet, der den prozentualen Fehler der Reaktion unmittelbar angibt. Das ist bei einem kationischen Fällungsaustausch der Quotient aus der Endkonzentration des in der Reaktion freigesetzten Kations und aus der Anfangskonzentration des zu bestimmenden Kations. Bei den theoretischen Berechnungen gingen wir aus der Endkonzentration des freigesetzten Kations aus, da ja diese im Laufe der Analyse gemessen wird, und errechneten die Anfangskonzentration des gesuchten Kations. Die zum Rechnen nötigen Zusammenhänge sind in Tab. I angegeben, während Tab. II

Tabelle I

Die Zusammenhänge zur theoretischen Untersuchung des Fällungsaustausches von Silber- und Quecksilberionen

$$\eta = \frac{2 [\text{Zn}^{2+}]_V}{[\text{Ag}^+]_K} ; \quad \eta = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_V}{[\text{Hg}^{2+}]_K}$$

$$[\text{Ag}^+]_V = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{S}}}{L_{\text{ZnS}}} [\text{Zn}^{2+}]_V} ; \quad [\text{Hg}^{2+}]_V = \frac{L_{\text{HgS}}}{L_{\text{ZnS}}} [\text{Zn}^{2+}]_V$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_0 = \frac{L_{\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]_V}$$

$$[\text{Ag}^+]_K = 2 \left\{ [\text{Zn}^{2+}]_V - \frac{L_{\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]_V} \right\} + \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{S}}}{L_{\text{ZnS}}} [\text{Zn}^{2+}]_V}$$

$$[\text{Hg}^{2+}]_K = [\text{Zn}^{2+}]_V - \frac{L_{\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]_V} + \frac{L_{\text{HgS}}}{L_{\text{ZnS}}} [\text{Zn}^{2+}]_V$$

η = Umwandlungsquotient, $[\text{Zn}^{2+}]_V$ Endkonzentration der Zinkionen nach erfolgtem Fällungsaustausch, $[\text{Zn}^{2+}]_0$ aus der physikalischen Löslichkeit des Zinksulfids stammende Zinkkonzentration, $[\text{Ag}^+]_K$ bzw. $[\text{Hg}^{2+}]_K$ Anfangskonzentration der Silber- und Quecksilber(II)ionen, $[\text{Ag}^+]_V$ und $[\text{Hg}^{2+}]_V$ Konzentration der Silber- und Quecksilberionen nach erfolgtem Fällungsaustausch.

die zahlenmäßigen Ergebnisse der theoretischen Prüfung des Silber- und Quecksilberaustausches mit Zinksulfid enthält. Wie zu sehen, ist die Menge der physikalisch gelösten Zinkionen, weiterhin der nicht umgewandelten Silber- und Quecksilber(II)ionen vernachlässigbar klein. Beide Reaktionen verlaufen theoretisch 100%ig.

Experimentelle Prüfung des Fällungsaustausches

Die Herstellung des Zinksulfid-Austauscherniederschlags erfolgte für Schwefelsäure in 0,01 m, siedend heißer Lösung, die bis Abkühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Der abgenutzte Niederschlag wurde mit Wasser, dann mit Azeton gewaschen und in Stickstoffstrom getrocknet. Das fertige Präparat wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Zur Kontrolle der Zusammensetzung des Produkts wurden das Sulfid jodometrisch, das Zink komplexometrisch bestimmt. Die Zusammensetzung war stöchiometrisch.

Tabelle II
Theoretische Prüfung des Fällungsaustausches von Silber- und Quecksilberionen an Zinksulfid

$[Zn^{2+}]_e$ mM/l	$[Zn^{2+}]_e$ mM/l	$[Ag^+]_e$ mM/l	$[Ag^+]_e$ mM/l	$[Ag^+]_K$ mM/l	$\eta = \frac{2[Zn^{2+}]_e}{[Ag^+]_K} \cdot 100$	$[Hg^{2+}]_e$ mM/l	$[Hg^{2+}]_K$ mM/l	$\eta = \frac{[Zn^{2+}]_e}{[Hg^{2+}]_K} \cdot 100$
0,200	$6 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	0,400	100,0	$6 \cdot 10^{-31}$	0,200	100,0
0,400	$3 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	0,800	100,0	$13,3 \cdot 10^{-31}$	0,400	100,0
0,600	$2 \cdot 10^{-17}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	1,200	100,0	$20,0 \cdot 10^{-31}$	0,600	100,0
0,800	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	1,600	100,0	$26,6 \cdot 10^{-31}$	0,800	100,0

Zur Bestimmung der durch den Fällungsaustausch freigesetzten Zinkionen diente die polarographische Methode, unter Anwendung eines Polarographen Radelkisz OH-102, unter Stickstoff, und Bodenquecksilber als Vergleichselektrode.

Die Fällungsaustauschbestimmungen erfolgten folgendermaßen: die silberhaltige neutrale Lösung wurde mit überschüssigem Zinksulfidpulver versetzt und in einem 100 ml Meßkolben 1 Stunde lang geschüttelt. Zum Fällungsaustausch mit Quecksilber dienten Quecksilber(II)chloridlösungen, um die Hydrolyse zu vermeiden und den pH-Wert genauer einzustellen. Reproduzierbare Ergebnisse wurden erst nach 1stündigem Sieden unter Rückflußkühler erhalten. Nach dem Austausch wurden die Kolben mit Wasser bzw. Pufferlösung aufgefüllt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte (oder nach Filtration) wurden 5 ml der klaren Lösung in das Polarographiergefäß pipettiert, mit 5 ml 1 m l : 1 Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Pufferlösung und 2 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung versetzt und polarographiert.

Der prozentuale Fehler des Fällungsaustausches war von der Zeitdauer des Schüttelns bzw. des Siedens abhängig. Der Umwandlungsquotient wurde als Funktion der Zeit des Schüttelns bzw. des Siedens ermittelt. Beim Silber ergab sich der Umwandlungsquotient nach 20 Minuten Schütteln zu 93,5%, nach 60 Minuten zu 100,1%, nach 90 Minuten zu 100,4%; beim Quecksilber nach 1stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur zu 22%, nach 5 Minuten Sieden zu 28%, nach 20 Minuten Sieden zu 74%, nach 60 Minuten zu 90%.

Die physikalische Löslichkeit in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten wurde polarographisch untersucht. Zwischen pH 5—7 zeigte sich in der mit dem Zinksulfidpulver geschüttelten Pufferlösung keine Zinkstufe (Tab. III).

Tabelle III

Wirkung des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Zinksulfid

pH	Zn Stufenhöhe mm E: $3 \cdot 10^{-4}$ D: 4, $h = 59.2$ cm
3,0	25,5
4,1	8,2
5,0	—
5,6	—
Neutrale Lösung	
0 g KCl/100 ml	—
0,5 g KCl/100 ml	—
1,0 g KCl/100 ml	—
5,0 g KCl/100 ml	—

Der Fällungsaustausch muß folglich in Lösungen mit pH 5 bis 7 erfolgen. Wurden die Reaktionen in der Grundlösung des Zinkpolarographierens, d. h. in Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchloridlösung ausgeführt, erhielt man keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Unter gegebenen Versuchsverhältnissen war die Zinkstufenhöhe der Silber- bzw. Quecksilberionenkonzentration linear proportional.