

Количественное определение свинца в виде PbSO_4 в присутствии Fe^{+++}

I. Сообщение.

Одним из наиболее распространенных способов отделения свинца от других элементов—является сульфатный. Между тем в основной классической литературе у Klassen¹⁾, Treadwell²⁾ Rüdissüll³⁾ методика осаждения дается в чрезвычайно сжатом и неразработанном виде:

„Если свинец находится в виде хлорида или нитрата в растворе, то прибавляют к последнему избыток разбавленной H_2SO_4 , выпаривают до начинающегося выделения густых, белых паров серной кислоты и дают охладиться. Прибавив немного воды и перемешав, дают несколько часов постоять, после чего фильтруют через тигель Гуча, промывают сначала водой, содержащей серную кислоту, потом алко-голем“.

Несколько более разработанную методику дает Scott⁴⁾ в „Standard methods of Chemical analysis“: „10 гр. руды в случае содержания Pb менее 0,1% растворяют, выпаривают до суха, приливают 15 к. с. концентрированной серной кислоты и выпаривают на песчаной бане до появления паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 500 к. с. воды и 5 к. с. концентрированной H_2SO_4 кипятят и охлаждают. Промывают 2% H_2SO_4 . В присутствии Bi и Fe промывать следует 10% H_2SO_4 Bull⁵⁾ для отделения свинца из свинцовых руд рекомендует после выделения PbSO_4 и выпаривания кипячение и промывание 1% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\%$ спирта. Кипячение по мнению Bull необходимо для перевода Fe^{+++} в раствор.

Каким образом влияет Fe^{+++} на образование PbSO_4 и влияет ли, в литературе ничего не имеется. Korte⁶⁾ изучая осаждение BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 в присутствии посторонних солей пришел к выводу, что PbSO_4 при своем образовании не увлекает других металлов. Belton⁷⁾ указывает, что в присутствии калия результаты для PbSO_4 получаются выше действительных. Levot⁸⁾ не получал точных результатов осаждавая свинец сульфатами щелочей.

Предпринятое мной исследование имело целью выявить влияние Fe^{+++} на точность определения свинца и условия осаждения свинца в присутствии Fe^{+++} .

Метод исследования.

В каждый опыт было взято 10 к. с. раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ что соответствовало 0,1544 гр. PbSO_4 . Затем прибавлялся раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

¹⁾ Klassen. Angerwülte Methoden der analyt. Ch. 1918.

²⁾ Treadwell. Lehrbuch der Analyt. Ch. t. 2.

³⁾ Rüdissüll. Nachweis Bestimmung und Trennung d. Ch. El. t. 3.

⁴⁾ Scott. Standard Methods of Chem. anal. t 1927.

⁵⁾ Bull. Z. anal. Ch. 41. 653.

⁶⁾ S. Chem. Soc. t. 87 p 1503 цитировано по B. Soc. Chim. t. 36 p 626.

⁷⁾ Belton Chem. New № 91 p 121.

⁸⁾ Levot J. B. 1862 p 607.

и после концентрированная H_2SO_4 и выпаривалось на *воздушной* бане до появления белых паров серной кислоты и прибавлялось 25 к. с. 10% H_2SO_4 . Фильтровалось через тигель *Гуча*. Промытый, высушенный и прокаленный осадок обрабатывался горячим раствором $(NH_4)C_2H_3O_2$. Прокаленный остаток давал *цифру адсорбированного Fe_2O_3* . *Величина адсорбции определялась*, таким образом, исходя из тех соображений, что прокаленный $PbSO_4$ был окрашен в цвет окиси железа, но возможно, что железо отчасти в виде сернокислого и тогда величина адсорбции еще выше. Все реактивы фирмы Kahlbaum „Zur Analyse“.

О п ы т ы.

Мной были поставлены для разрешения следующие вопросы:

1) Следует или нет кипятить осадок $PbSO_4$, полученный *после выпаривания H_2SO_4 и прибавления 10% H_2SO_4* .

2) Осадок выпаренный и обработанный 10% H_2SO_4 на какое время следует оставлять или можно приступить к фильтрованию немедленно.

Для этой цели серия опытов была поставлена таким образом, что к прокаленному до появления белых паров осадку $PbSO_4$ прибавлялось 25 к. с. 10% H_2SO_4 и через разные промежутки времени фильтровалось, результаты собраны в таблице I.

$Pb(NO_3)_2$ бралось 10 к. с., $Fe(NO_3)_3$ —25 к. с., что равняется 2,5 гр., $Fe(NO_3)_3$ и 5 к. с. концентрированной H_2SO_4 . Осадок промывался 20% H_2SO_4 .

Таблица I.

№№	Время	$PbSO_4$	Количество промывных вод	Fe_2O_3	Исгнившее $PbSO_4$	Ошибка	
1	немедленно	0,1508	180 к. с.	0,0009	0,1499	—0,0046	Проходит через фильтр.
2	немедленно	0,1530	160 к. с.	0,0010	0,1520	—0,0022	
3	1/2 часа	0,1532	180 к. с.	0,0010	0,1522	—0,0022	
4	1/2 часа	0,1514	170 к. с.	0,0011	0,1503	—0,0041	Проходит через фильтр.
5	1 час	0,1532	120 к. с.	0,0010	0,1522	—0,0022	
6	2 часа	0,1532	100 к. с.	0,0010	0,1522	—0,0022	
7	3 часа	0,1532	110 к. с.	0,0009	0,1523	—0,0021	Проходит через фильтр.
8	3 часа	0,1536	90 к. с.	0,0010	0,1526	—0,0016	
9	4 часа	0,1538	90 к. с.	0,0010	0,1528	—0,0016	
10	4 часа	0,1530	100 к. с.	0,0008	0,1522	—0,0022	Проходит через фильтр.

Во второй серии опытов прокаленный осадок $PbSO_4$ некоторое время кипятился с 25 к. с. 10% H_2SO_4 и через разные промежутки времени фильтровался (таблица II).

Таблица II.

№№	Время	PbSO ₄	Количество промывных вод	Fe ₂ O ₃	Истинное PbSO ₄	Ошибка
11	немедленно	0,1530	130 к. с.	0,0010	0,1520	—0,0024
12	1/2 часа	0,1530	130 к. с.	0,0011	0,1519	—0,0025
13	1 час	0,1532	100 к. с.	0,0010	0,1522	—0,0022
14	2 часа	0,1530	90 к. с.	0,0010	0,1520	—0,0024
15	3 часа	0,1538	70 к. с.	0,0009	0,0029	— 0,0015
16	3 часа	0,1542	60 к. с.	0,0010	0,1532	—0,0012
17	4 часа	0,1538	70 к. с.	0,0010	0,1528	—0,0016
18	4 часа	0,1536	70 к. с.	0,0010	0,1526	—0,0016

Из сравнения этих данных явствует, что без кипячения возможны случаи образования очень мелко-кристаллического осадка, легко проходящего через фильтр. Количество промывных вод в этом случае тоже значительнее. Количество адсорбированного Fe⁺⁺⁺—одинаково.

Во всех случаях свинца получается меньше, при чем потеря тем больше, чем скорее приступлено к фильтрованию.

Во всех предыдущих опытах для осаждения Pb⁺⁺ бралось 5 к. с. концентрированной H₂SO₄ из нижеследующей таблицы (таб. III) явствует, что меньше брать нельзя. Теоретически необходимое количество 0,9 к. с.

Таблица III.

№№	Количество H ₂ SO ₄	PbSO ₄					
		без кипячения	немедля после кипячен.	через 1 ч.	через 2 ч.	через 3 ч.	через 4 ч.
19	1 к. с.	0,1490	0,1505	0,1500	0,1498	0,1500	0,1505
20	2 к. с.	0,1482	0,1512	0,1514	0,1510	0,1516	0,1510
21	3 к. с.	0,1508	0,1532	0,1528	0,1526	0,1534	0,1536
22	4 к. с.	0,1513	0,1530	0,1530	0,1532	0,1542	0,1538
23	5 к. с.	0,1510	0,1532	0,1532	0,1533	0,1540	0,1542
24	6 к. с.	0,1498	0,1526	0,1530	0,1530	0,1544	0,1538
25	7 к. с.	0,1515	0,1530	0,1532	0,1534	0,1538	0,1536

Чем должен промываться осадок?

Промывать одной водой нельзя в виду растворимости PbSO₄:

Gms H₂SO₄ в 1000 к. с.

раствора 0 0,0098 0,0196 0,0980 0,4900 0,9800

Gms растворенной PbSO_4

в 1000 к. с. раствора 0,082 0,051 0,025 0,013 0,006 0
Sehna¹⁾

С другой стороны растворимость $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ от присутствия H_2SO_4 в воде сильно понижается.

Нормальность H_2SO_4 2,25 6,68 19,84
Gms $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 100 гр. раствора 25,02 14,58 0,05
Seidel²⁾

Таблица IV.

№№	% H_2SO_4	% спирта	Количеств. промыв. воды к. с.	PbSO_4	Fe_2O_3	Истинное PbSO_4	Ошибки
30	2%	-	180	0,1530	0,0010	0,1520	— 0,0024
31	5%	—	120	0,1532	0,0010	0,1522	— 1,0022
32	5%	10%	250	0,1540	0,0021	0,1519	— 0,0025
33	10%	—	100	0,1536	0,0009	0,1527	— 0,0015
34	10%	10%	260	0,1544	0,0020	0,1524	— 0,0020
35	20%	—	60	0,1538	0,0010	0,1528	— 0,0016
36	20%	10%	250	0,1544	0,0024	0,1520	— 0,0024
87	30%	—	90	0,1538	0,0009	0,1529	— 0,0015
38	30%	10%	300	0,1546	0,0025	0,1521	— 0,0023

Для этих опытов (табл. IV) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ взято 10 к. с. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — 25 к. с. концентрированной H_2SO_4 для осаждения 5 к. с. после выпаривания, прибавлено 25 к. с. 10% H_2SO_4 , кипятилось и фильтровалось через 3 часа.

Во всех предыдущих опытах количества адсорбированного железа остается постоянным *более менее*, но это количество значительно изменится или вернее адсорбция будет сведена почти к нулю если изменить *последовательность* введения реактивов. Опыт был поставлен таким образом: взято 10 к. с. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавлено 5 к. с. H_2SO_4 и после введено 25 к. с. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ после прокаливании осадок получился почти белый, тогда как во всех предыдущих опытах он получался интенсивно окрашенным. Проверка на чистоту PbSO_4 дала 0,0001 гр. Fe_2O_3 и количество $\text{PbSO}_4 = 0,1546$. Повидимому, при осаждении PbSO_4 в первоначальных условиях получается *твердый* раствор, с одной стороны и растворимое комплексное соединение свинца и железа — с другой. И то и другое, как явствует из таблицы V, с увеличением количества Fe увеличивается.

Таблица V.

	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Fe_2O_3 адсорбиров
26	0,5 гр.	0,0006
27	1 гр.	0,0008
28	2,5 гр.	0,0012
29	5 гр.	0,0018

¹⁾ Sehna C. R. 148 p. 1394—1396.

²⁾ Seidel Solubilitus of inorganic compounds 1919.

Совершенно неожиданная картина получается при осаждении $PbSO_4$ в присутствии $Fe(NO_3)_3$ и NH_4NO_3 .

Таблица VI.

	$Fe(NO_3)_3$	NH_4NO_3	Промыв- ка водой к. с.	$PbSO_4$ получено	Адсорб. Fe_2O_3	Истинное $PbSO_4$	Ошибки
39	—	—	70	0,1544	—	—	—
40	—	0,2 гр.	70	0,1543	—	—	—
41	0,5	0,2 гр.	210	0,1544	0,0022	0,1522	— 0,0022
42	0,5	0,5	350	0,1620	—	—	—
43	0,5	1 гр.	465	0,1705	—	—	—

Другие элементы Al, Cr, Mn, Cu, Cd, повидимому, на точность определения $PbSO_4$ влияния не оказывают.

Таблица VII.

№№	Наименова- ние соли	Количество	$PbSO_4$ получено	Адсорб.
44	Al $(NO_3)_3$	2 гр.	0,1546	0,0004
45	Cr $(NO_3)_3$	2 гр.	0,1543	0,0001
46	Mn $(NO_3)_2$	2 гр.	0,1542	0,0002
47	Cu $(NO_3)_2$	2 гр.	0,1548	0,0004
48	Cd $(NO_3)_2$	2 гр.	0,1546	0,0001

В ы в о д ы.

При осаждении $PbSO_4$ в присутствии $Fe(NO_3)_3$ необходимо:

1) количество концентрированной H_2SO_4 прибавлять *раз в 5 больше теоретической*.

2) После *выпаривания* и последующего прибавления 10% H_2SO_4 необходимо кипячение.

3) Приступать к фильтрованию можно не раньше, чем через 3 часа после кипячения.

4) Промывать осадок нужно 20% H_2SO_4 .

5) *Промывать спиртом* после прекращения реакции на железо.

6) Потеря свинца в присутствии Fe *неизбежна*.

7) Ошибка увеличивается в присутствии NH_4 .

Томск. Технологический Институт. 1929 г.