

Ho. W.
 " Lehm.

00917

~~1000~~ für Lehm

V B . 16.

Überwachung der Vorfällung durch p_H -Messung.

I. Orientierende Titration.

Es ist aus theoretischen Betrachtungen zu erwarten, dass bei der Vorfällung des in Salpetersäure aufgelösten Kontaktes mit Sodaulösung die verschiedenen Kationen nacheinander ausfallen, entsprechend ihren Löslichkeitsprodukten, und dass diese Ausfällungen von Stufe zu Stufe in Knickpunkten der Kurve p_H in Abhängigkeit von der zugesetzten Sodamenge erkennbar werden. Wenn also die Löslichkeitskoeffizienten für die entstehenden Karbonate bzw. Hydroxyde der einzelnen Metalle Co, Th, Fe, Al, Ca, Mg so weit auseinanderliegen, dass auf dem Wege der stufenweisen Ausfällung eine den Erfordernissen der Praxis genügend scharfe Trennung möglich ist (s. B. von (Th+Fe+Al) von Co), so muss es möglich sein, die im Betrieb durchzuführende Vorfällung lediglich durch Überwachung des p_H -wertes durchzuführen; der Vorteil läge in der Schnelligkeit der Messung, da ^{1/2} ~~1/2~~ erst erforderlichen analytischen Untersuchungen zu ihrer Durchführung eine den Interessen des Betriebes widersprechende Zeit erfordern.

Um zuerst einmal einen Überblick über die bei der Vorfällung herrschenden Verhältnisse zu gewinnen, wurde le ³ ~~3~~ einer synthetischen Kontaktlösung mit einer Sodaulösung, die 18,4 g Na_2CO_3 /Ltr. enthielt, titriert und die sich einstellenden p_H -Werte mittels eines Wulff'schen Potentiometers laufend gemessen. Die Kontaktlösung hatte folgende Zusammensetzung:

	g/Liter:	g/10 ccm:	g Na_2CO_3 :	entsprechend ccm der verwendeten Sodalg.
Co	40,0	0,40	0,72	39,10
ThO ₂	3,83	0,0383	0,0310	1,60
Fe ₂ O ₃	1,16	0,0116	0,0232	1,26
Al ₂ O ₃	0,08	0,0008	0,0012	0,06
				42,10

Die mit dem Foliencolorimeter gemessenen p_H -Werte sind folgende:

Zugesetzte ccm Sodalösung:	p_H :	Zugesetzte ccm Sodalösung:	p_H :
0	3,1	15	7,1
1	3,1	20	7,2
2	3,2 (Trübung)	30	7,2
3	4,1	35	7,2
4	5,7	38,2	7,2
5	6,8	39	7,2
6	7,0	40	7,2
7	7,1	41	7,2
8	7,2	42	7,1
9	7,2	usw. bis	
10	7,1	95	7,0

Aus diesen in Schaubild I aufgetragenen Werten geht hervor, dass Eisen und Aluminium bei Zusatz der theoretischen Menge Soda noch nicht ausfallen, sondern erst auf Zusatz eines Sodaüberschusses; dies ist durch die höhere Acidität der Lösung bedingt, die sich infolge der hydrolytischen Spaltung des $Co(NO_3)_2$ einstellt. Weiter liess sich erkennen, dass der grösste Teil des Co auf Zusatz der theoretischen Menge Soda von insgesamt 42 ccm Sodalösung nicht ausfiel, sondern mit violetter Farbe in Lösung blieb; wahrscheinlich als Karbonat-Komplexsalz, aus dem erst auf Zusatz eines grossen Überschusses an Soda das $Co(OH)_2$ ausgefällt wurde.

Diese Titration hat jedoch weiter gezeigt, dass die gewählten Verhältnisse eine genaue Auswertung nicht zulassen. Der Versuch wurde unter entsprechender Abänderung wiederholt.

II. Zweiter Versuch.

Die verwendete synthetische Kontaktlösung hatte folgenden Zusammensetzung:

Zusammensetzung der Lösung:	in 20 ccm der Lösung:	in 20 ccm der Lösung sind enthalten:	zur Fällung sind erforderlich:	g Na_2CO_3 ccm Sodalgslg
35,30 g/Liter Co	0,706 g Co	—	—	—
3,00 " ThO_2	0,060 g ThO_2	0,048	16,1	
1,05 " Fe_2O_3	0,021 g Fe_2O_3	0,042	22,0	
0,075 " Al_2O_3	0,0015 g Al_2O_3	0,0050	2,7	
0,175 " CaO	0,0035 g CaO	0,0066	3,6	
0,355 " MgO	0,0071 g MgO	0,019	10,3	

+) die Sodalgslg enthielt 1,84 g Na_2CO_3 /Liter.

Für die Sodalgslg wurde eine erheblich geringere Konzentration gewählt, um den Verlauf der Titrationskurve möglichst genau zu erhalten. Die Ergebnisse der Titration von Fe ccm Kontaktlösung sind in folgender Zahlentafel niedergelegt und in Schaubild II aufgetragen. Zu p_{H} -Bestimmung wurde wieder das Wulff'sche Potentiometer verwendet.

Zugesetzte ccm Sodalgslg:	p_{H}	Zugesetzte ccm Sodalgslg:	p_{H}	Zugesetzte ccm Sodalgslg:	p_{H}
0	2,7	32	3,7	58	6,4
3	2,7	34	3,7	60	6,6
5	2,7	35	4,0	62	6,6
7	2,9	36	4,3	64	6,7
10	3,1	38	4,7	66	6,8
15	3,2	40	4,7	68	6,8
17	3,2	42	5,0	70	6,8
20	3,3	44	5,0 +)	72	6,9
22	3,3	46	5,1	74	6,9
24	3,3	48	5,3	76	6,9
25	3,5	50	5,7	80	6,9
27	3,5	52	5,9	85	6,9
29	3,5	54	6,2	90	7,0
30	3,5	56	6,3	95	7,0

+) Beginn der Umkehrung

Ausserdem wurden vier Vorfällungen ausgeführt, indem je 20 ccm Kontaktlösung ^{mit} 53, 60, 65 und 72 ccm der Sodalösung (1,84 g/Liter) versetzt wurden. Eine Untersuchung dieser vier Vorfällungen ergab folgendes Bild:

- 1). Fällung ① mit 53 ccm Sodalösung: Wie aus dem Schaubild II hervorgeht, betrug die zugesetzte Sodamenge nur ganz wenig mehr, als zur Fällung von (Th + Al + Fe) theoretisch erforderlich war. Trotzdem ergab eine qualitative Untersuchung der Vorfällung, dass der Niederschlag völlig frei von Co war; andererseits konnte im Filtrat weder Th noch Fe nachgewiesen werden. Die Vorfällung kann also bei einem p_H von 6,0 ohne Mitfällung von Co erfolgen.
- 2). Fällung ② mit 60 ccm: p_H betrug 6,5. Die Untersuchung ergab das gleiche Ergebnis wie bei Fällung ①, die Vorfällung lässt sich also auch bis zu einem p_H von 6,5 ohne Mitfällung von Co durchführen.
- 3). Fällung ③ mit 65 ccm: p_H betrug 6,7. Im Niederschlag waren geringe Mengen Co enthalten.
- 4). Fällung ④ mit 72 ccm: p_H betrug 6,9. Im Niederschlag war Co und zwar erheblich mehr als bei ③.

Ergebnisse.

- 1). Durch Fällung mit Soda lässt sich die Vorfällung durchführen, wenn man den p_H -Wert zwischen 6,0 und 6,5 einstellt; dann ist der Niederschlag von Th, ~~Al~~ und Fe frei von Co, andererseits ist in der Lösung weder Th noch Fe nachweisbar.
- 2). Das Eisen fällt später aus, als der zugesetzten theoretischen Menge Soda entspricht; dies ist durch das Vorhandensein von freier, durch die Hydrolyse des $Co(NO_3)_2$ entstandener Salpetersäure bedingt.
- 3). Die p_H -Messung mit dem Foliencolorimeter ist mit Ungenauigkeiten behaftet, da
 - a) die Messgenauigkeit nur ca. 0,2 Einheiten beträgt
 - b) in bestimmten Konzentrationen Fehlfärbungen auftreten, die anscheinend auf Komplexbildungen zwischen Co und dem Farbstoff zurückzuführen sind. Diese Färbungen erschweren eine einigermaßen genaue Ablesung.
 - c) die Kontaktlösungen ungebuffert sind, eine Pufferung jedoch nicht angebracht erscheint, somit ein weiterer Ungenauigkeitsfaktor hinzutritt.

Ruhrbergwerk AG
Obhausen Station

- 5 -

0987

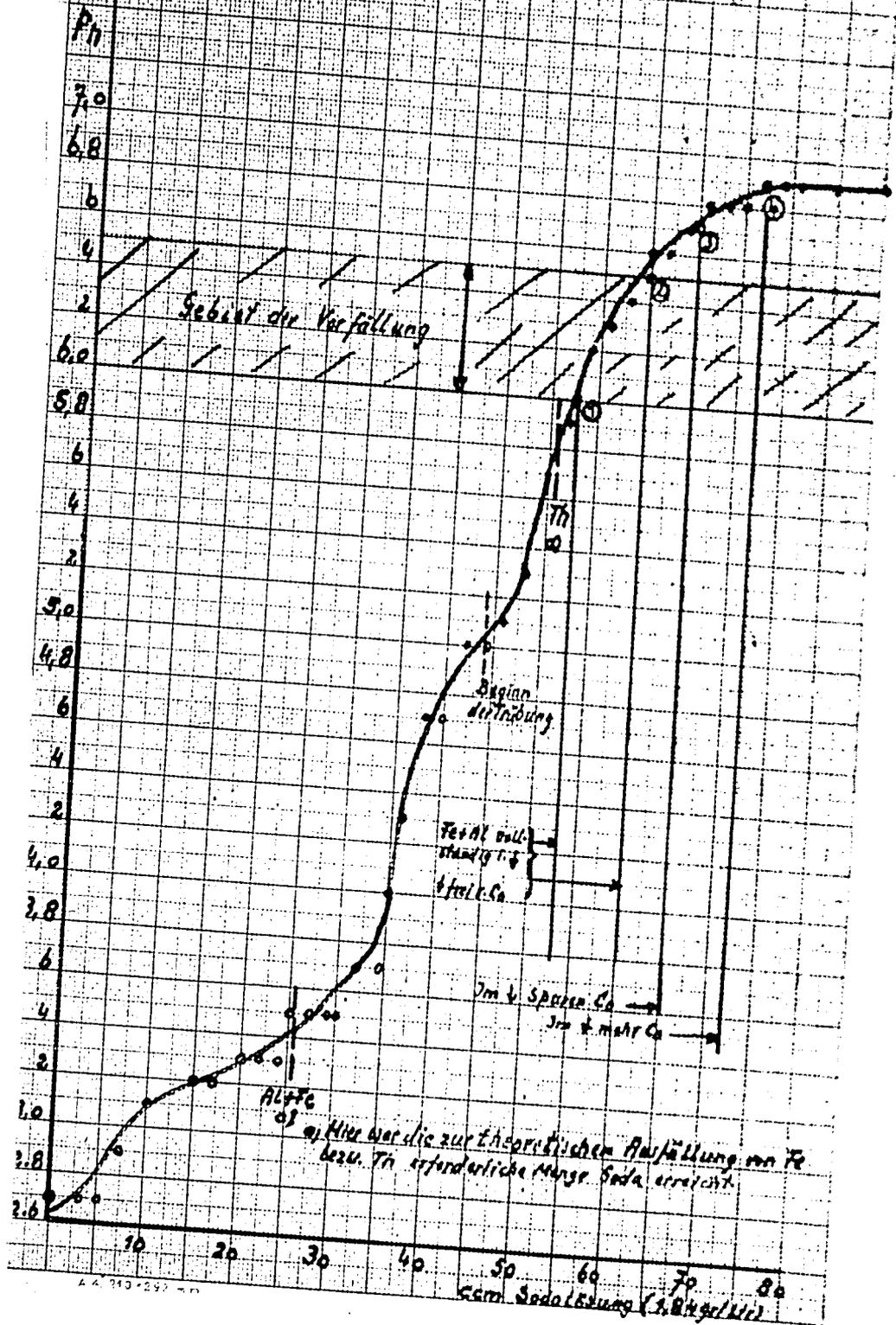
00921

Weitere Messungen mit elektrischer P_2 -Messung
erscheinen vorteilhaft.

Lehm

Roe

Titration einer Kadmiumlösung mit Soda
Zusammensetzung der Lösung: 0.0923 g/l



Al + Fe
Hier wird die zur theoretischen Ausfällung von Fe
bez. Ti erforderliche Menge Soda erreicht.