

Bestimmung von Chlorid nach MOHR

Die maßanalytische Bestimmung von Chlorid nach Friedrich Mohr (1806-1879) ist eines der ältesten titrimetrischen Verfahren. Es ist erstaunlich genau und wird heute noch angewandt. Hier beschreibe ich die Herstellung der dazu notwendigen 0,1 N Silbernitratlösung und die Durchführung der Titration

Geräte:

Analysenwaage, 100-ml Messkolben, Bürette, 250 ml-Becherglas, Kleine Bechergläser, Messpipetten 10 ml, Magnetrührer (optional)

Chemikalien:

Silbernitrat (C, N, O)



Kaliumchromatlösung 5% (ggf. Herstellung aus Kaliumdichromat, s.u.) (N, T)



Natriumchlorid-Urtiter p.a.

Alternative zum Urtiter:

1N Salzsäure und 1N Natronlauge (C, Xi)



Durchführung:

Als Maßlösung dient eine 0,1 N Silbernitratlösung. Man geht vom käuflichen Silbernitrat aus. Im Messzylinder werden 1,7 g davon zu 100,0 ml mit destilliertem Wasser gelöst. Da das Silbernitrat meist ein wenig Wasser enthält, ist die Lösung nicht ganz genau 0,1 N sondern muss gegen einen Urtiter eingestellt werden.

Als Urtiter kann reinstes, gut getrocknetes Natriumchlorid verwendet werden. Man kann es sich leicht selbst herstellen, indem man eine gesättigte Lösung von Kochsalz (gut filtriert!) mit konzentrierter Salzsäure mischt, das ausfallende Natriumchlorid abfiltriert, trocknet und dann im Trockenschrank (Ofen) auf einem Teller ausgebreitet für 2 Stunden auf 250 °C erhitzt. Von diesem Urtiter löst man 1461 mg in 250 ml Wasser.

Alternativ kann man 10,0 ml 1 N Salzsäure mit 10,0 ml 1 N Natronlauge mischen und auf 100,0 ml auffüllen. Dabei muss der Titer der Salzsäure berücksichtigt werden, derselbe gilt natürlich auch für die erhaltene 0,1 N Natriumchloridlösung.

Von der Urtiterlösung werden 10,0 ml mit der Messpipette in ein Becherglas überführt, mit ca. 80 ml Wasser verdünnt und 2 ml Kaliumchromatlösung 5 % zugefügt. Man erhält eine zitronengelbe, klare Flüssigkeit. Nun wird mit der Silbernitratlösung titrieren. Schon trübt sich die Mischung durch ausgefallenes Silberchlorid. An der Endpunktstelle bilden sich rotbraune Schlieren von Silberchromat, die sich aber beim Schwenken (langsam

Anhang: Herstellung einer 5 %igen Kaliumchromatlösung:

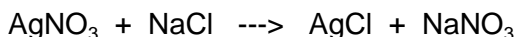
2,94 g Kaliumdichromat werden mit Wasser zu 50 ml gelöst und eine Lösung von 1,3 g Kaliumhydroxid (85% Gehalt) in 20 ml Wasser zugefügt. Die Mischung wird mit Wasser im Messzylinder zu 78 ml ergänzt.

Entsorgung:

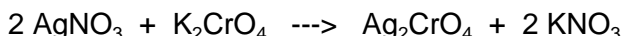
Die austitrierten Lösungen werden mit etwas konzentrierter Kochsalzlösung versetzt und mit Wasser verdünnt, worauf die braungelbe Farbe des Silberchromates verschwindet und sich das Silberchlorid zusammenballt. Man wäscht durch wiederholtes Aufschlänmen und Dekantieren, bis das Waschwasser vollkommen farblos ist und trocknet das zurückbleibende Silberchlorid. Dieses wird aufbewahrt, um später das Silber daraus zurückzugewinnen.

Erklärung:

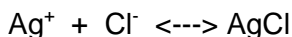
In einer chloridhaltigen Lösung fällt bei Zugabe von Silbernitrat schwerlösliches Silberchlorid aus.



Der Äquivalenzpunkt wird durch Chromat angezeigt. Sobald die Konzentration freier Silberionen einen Grenzwert überschreitet, bildet sich rotbraunes Silberchromat:



Hat Mohr mit dem Kaliumchromat einen guten Indikator für die Titration von Chloriden gewählt? Das kann anhand der Löslichkeitsprodukte rechnerisch überprüft werden. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ist:

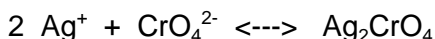


$$L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Da die Konzentrationen von Ag^+ und Cl^- gleich sind, kann man die Silberionenkonzentration am Äquivalenzpunkt berechnen zu:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Wenn alle Chloridionen ausgefällt sind, beträgt die Konzentration von Silberionen in der Lösung über dem Bodensatz also rund 10^{-5} mol/l. Bei Verwendung von 2 ml 5 %iger Kaliumchromatlösung auf 100 ml Titrierflüssigkeit beträgt die Chromationenkonzentration etwa 5×10^{-3} mol/l. Wie hoch muss die Silberionenkonzentration sein, damit unter diesen Bedingungen Silberchromat ausfällt? Das Löslichkeitsprodukt des Silberchromats ist:



$$L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Die Silberionenkonzentration (zwei Mol Silberionen reagieren mit einem Mol Chromat!) berechnet sich dann so:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

Setzt man die obengenannte Konzentration für die Chromationen ein, so erhält man $[\text{Ag}^+]$

*] zu 2×10^{-5} mol/l. Das Silberchromat beginnt also ganz knapp nach dem Äquivalenzpunkt der Titration auszufallen. Karl Friedrich Mohr hatte diese Berechnung nicht angestellt, aber auf empirischem Wege (er hatte unter anderem auch Natriumarsenat und Natriumphosphat als Indikatoren versucht) den richtigen Indikator gefunden!

Damit die Färbung deutlich wahrnehmbar ist, ist allerdings ein kleiner, aber messbarer Überschuss erforderlich. Eine Indikationskorrektur - sie beträgt ca. 0,05 ml auf 100 ml Flüssigkeit - ist bei Verwendung von 0,1 N Silbernitratlösung nicht nötig, wenn man den Faktor unter den selben Bedingungen ermittelt, bei denen später titriert wird. Will man die Lösung allerdings für andere Verfahren (z.B. Fajans oder Volhard) verwenden, so muß die Korrektur ermittelt oder der Faktor gesondert bestimmt werden.

Auch beim Einsatz stärker verdünnter Maßlösungen, z.B. der Konzentration 0,01 N, wie sie für Wasseranalysen verwendet wird, macht sich der zum Anschlagen des Indikators notwendige Verbrauch an Silbernitrat deutlich bemerkbar und muss experimentell ermittelt werden. Dazu fällt man das Silber aus 10 ml der Maßlösung als Chlorid aus, wäscht den Niederschlag gut aus, suspendiert ihn in 98 ml Wasser, fügt 2 ml Kaliumchromatlösung zu und lässt nun aus einer Feinburette Maßlösung zufließen, bis ein deutlichen Farbumschlag erfolgt (Größenordnung: 0,4 ml 0,01 N Silbernitrat für 100 ml!).

Die Untersuchungslösung darf bei der Titration nach Mohr nicht sauer reagieren (nicht unter pH 6,5), da sonst kein Silberchromat ausfällt. Zum Basischen hin ist ein pH bis ca. 10 möglich. Saure Lösungen neutralisiert man am besten durch vorsichtige Zugabe von Natriumhydrogencarbonat. Ammoniumsalze stören ebenfalls, da sie durch Komplexbildung mit den Silberionen die Endpunktsanzeige verschleppen, vor allem im alkalischen Bereich.

Bromide können auf identische Weise nach Mohr bestimmt werden, nicht jedoch Iodide. Für diese ist die Titration nach Fajans (mit Fluorescein oder Eosin als Indikator) geeignet.

Literatur:

Poethke, Walter: Praktikum der Maßanalyse; 2. Auflage 1980, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main; ISBN 3-87144-535-5

Karl Friedrich Mohr: Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode; fünfte durchaus umgearbeitete Auflage, Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn 1877

Bilder:



Ansetzen der 0,1 N Silbernitratlösung



zur Titration fertige Lösung



Titration, an der Eintropfstelle Schlieren von Silberchromat



Titrationseendpunkt



Farbe der Titrationsmischung vor und am Endpunkt im Vergleich