

Photometrische Bestimmung von Sulfat

Die nephelometrische Bestimmung kleiner Sulfatmengen - z.B. in Wasser - als Bariumsulfat ist sehr störanfällig. Hier wird eine Methode vorgestellt, bei der eine dem Sulfat äquivalenten Menge Chromat photometrisch bestimmt wird. Mengen von 1 - 7 mg SO_4^{2-} im Versuchsansatz können so exakt erfasst werden.

Material/Geräte:

Analysenwaage, 100 ml-Erlenmeyerkolben, Dreifuß mit Drahtnetz, Brenner, Vollpipetten 20 und 25 ml, Messpipette 10 ml mit Peleusball, Kolbenhubpipette 1000 μl und 20-200 μl , Messkolben 500 ml, 100 ml, 50 ml, Zentrifuge, Spektralphotometer, Küvetten (d= 1 cm), Millimeterpapier

Chemikalien:

Salzsäure 1 N (C, Xi)
Schwefelsäure 1 N (C)
Ammoniaklösung 25 % (C, N, Xi)
Natriumchlorid
Bariumchromat (O, Xi, Xn)
zur Darstellung von Bariumchromat ggf.:
Bariumchlorid (T)
Kaliumdichromat (C, N, O, T, Xn)
Natronlauge 1 N (carbonatfrei!) (C)

Sicherheitshinweise:

Vorsicht beim Arbeiten mit Chromaten, sie sind karzinogen! Handschuhe tragen!

Versuchsdurchführung:

Reagenzien:

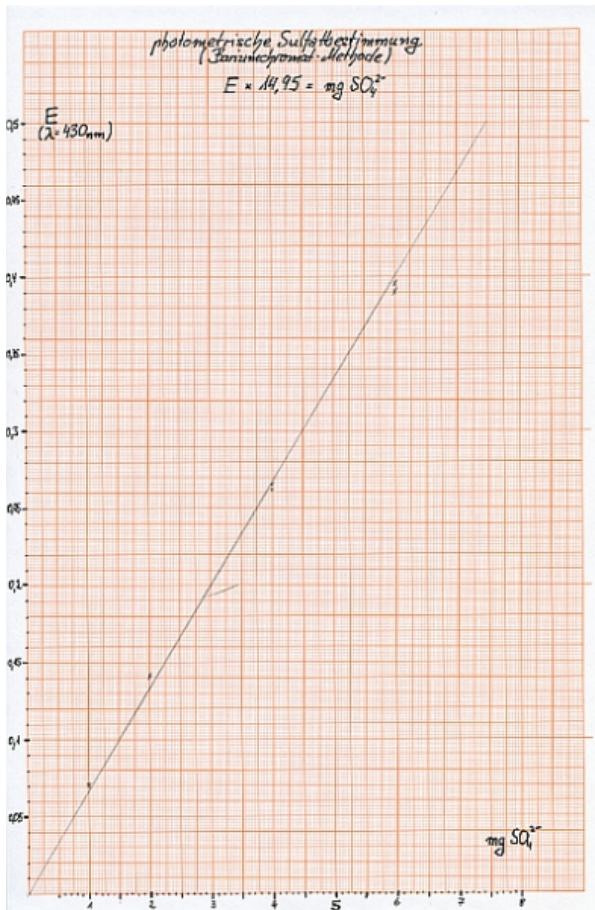
Kochsalz-Lösung (Reagenzlösung 1): 10,0 g Natriumchlorid und 2500 μl 0,1 N Schwefelsäure werden im Messkolben mit dest. Wasser auf 50,0 ml aufgefüllt

Bariumchromatlösung (Reagenzlösung 2): 1 g Bariumchromat wird im Messkolben mit 1 N Salzsäure zu 100,0 ml gelöst, über Nacht absitzen lassen und abgegossen (Haltbarkeit: ca. 4 Wochen)

Sulfat-Standardlösung 1 mg/ml: 2083 μl einer genau 1 N Schwefelsäure (evtl. Titer berücksichtigen!) werden im Messkolben zu 500,0 ml in Aqua dest gelöst.

Vorgehen:

Die zu untersuchende Wasserprobe soll zwischen 1 und 7 mg Sulfat enthalten. Man gibt 20-40 ml davon in einen Erlenmeyerkolben. Dann gibt man genau 2000 μl der Kochsalzlösung (Kolbenhubpipette) und 6 ml der Bariumchromatlösung zu (Messpipette) und erhitzt die Mischung für 5 Minuten zum leichten Sieden. Nach dem Abkühlen gibt man die Flüssigkeit ohne zu filtrieren in den 50 ml-Messkolben fügt 1 ml Ammoniaklösung zu (die Mischung muss alkalisch reagieren – mit Lackmuspapier prüfen!) und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Dann zentrifugiert man eine Probe und gießt die überstehende klare Lösung in eine Küvette



Regressionsgerade: $E \times 14,95 = \text{mg SO}_4^{2-}$

Leitungswasser: bei Einsatz von 25 ml Wasser wurde eine Extinktion von 0,140 und 0,140 gemessen, was 2,1 mg Sulfat entspricht. Das Wasser enthält also 84 mg/l Sulfat. Also war die visuell-nephelometrische Methode gar nicht so schlecht gewesen!

Mineralwasser „Schwarzwald-Sprudel“ (still): bei Einsatz von 25 ml wurde die Extinktion zu 0,272 und 0,275 erhalten. Das entspricht 4,1 mg Sulfat, also 164 mg/l.

Anhang: Darstellung von Bariumchromat

Man löst 4,88 g Bariumchlorid in 200 ml Wasser. Die Lösung muss ganz klar sein, anderenfalls wird filtriert. Daneben werden 2,94 g Kaliumdichromat in 50 ml Wasser gelöst. Die Dichromatlösung wird mit 20 ml 1 N Natronlauge (carbonatfrei) versetzt (Farbumschlag von orange nach gelb) und dann in die Bariumchloridlösung gegossen, worauf ein feiner, schwerer, zitronengelber Niederschlag ausfällt, der sich sehr rasch absetzt. Man dekantiert (etwa 4/5 des Volumens lassen sich problemlos abgießen) und schlämmt mindestens 6 x mit jeweils 100-150 ml heißem dest. Wasser auf und lässt wieder absitzen. Zuletzt gießt man in einen Erlenmeyerkolben um, lässt soweit wie möglich absitzen und gibt den Niederschlag auf ein analytisches Filter (für BaSO_4 , dicht, langsam filtrierend), weil er durch gewöhnliches Filtrierpapier hindurchläuft. Zuletzt wird zwischen Küchenkrepp abgepresst, der Niederschlag vom Filter abgehoben, in einer Abdampfschale zunächst auf der Heizung getrocknet, verrieben und schließlich für 2 Stunden auf 200°C erhitzt. Erhalten werden ca. 3,5 g eines feinen, schweren, blassgelben Pulvers (Ausbeute 70%)

Entsorgung:

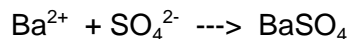
Die chromathaltigen Lösungen werden zum anorganischen (Schwermetall-)Abfall gegeben.

Erklärungen:

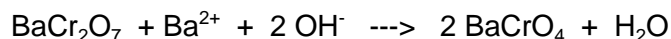
Bariumchromat löst sich in verdünnten Säuren, indem sich das Dichromat bildet:



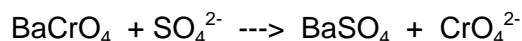
In der sauren Lösung kann das Barium nun mit Sulfat als unlösliches Bariumsulfat gefällt werden.



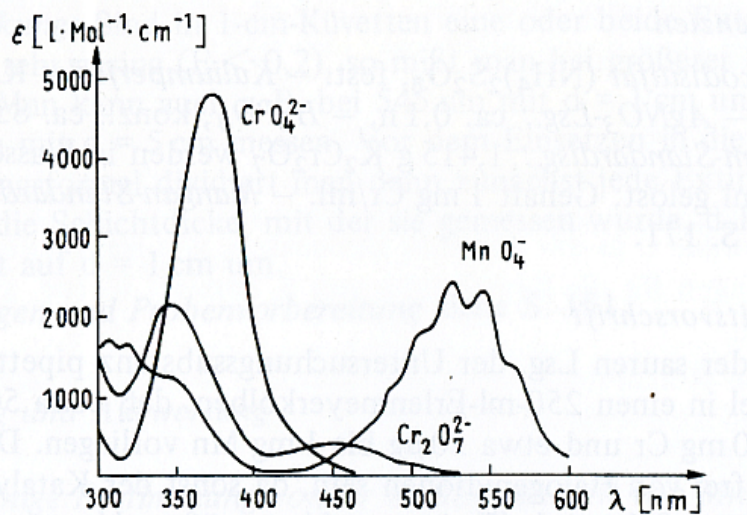
Danach macht man mit Ammoniak alkalisch, worauf das nicht umgesetzte Bariumdichromat wieder als Chromat ausfällt.



Dabei bleibt eine dem ausgefällten Bariumsulfat äquivalente Menge Chromat in Lösung und wird anschließend photometrisch bestimmt. Das Bariumchromat muß frei von anderen Bariumsalzen sein, da sonst die Relation Sulfat/Chromat nicht gewahrt ist! Deswegen ist bei der Darstellung auf carbonatfreie Lauge zu achten, oder man fällt von vorneherein mit Kaliumchromat. Zusammengefaßt lautet die Reaktion:



Allerdings ist die Löslichkeit des Bariumsulfats bei den in Frage kommenden geringen Mengen nicht zu vernachlässigen. Auch durch Fremdsalze (z.B. Kochsalz oder kleine Mengen Erdalkalien) wird sie beeinflusst. Durch die Reagenzlösung 1, die Natriumchlorid und etwas Schwefelsäure enthält, wird die Analysenlösung von vorneherein an Bariumsulfat gesättigt und die Salzkonzentration soweit angehoben, dass ein geringer zusätzlicher Salzgehalt der Analysenlösung nicht mehr ins Gewicht fällt. Der Reagenzienleerwert wird unter Einsatz dieser Lösung bestimmt, die deshalb sehr sorgfältig hergestellt und stets exakt abgemessen werden muss (Kolbenhubpipette!). Konzentration und Menge der zugesetzten Bariumchromatlösung (Reagenzlösung 2) sind dagegen weniger kritisch, da in jedem Fall ein Überschuss vorliegt, der seinerseits nicht bekannt zu sein braucht, weil er wieder ausgefällt wird.



Absorptionsspektrum von CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, und MnO_4^{2-} (aus G. Wunsch – s. Literatur)

Das Absorptionsspektrum von Chromat zeigt ein Maximum bei 370 nm. Bei dieser Wellenlänge zu photometrieren ist aber aus zwei Gründen nicht ratsam. Erstens absorbieren auch Eisen(III)-Verbindungen - die in Wässern häufig anzutreffen sind - bei dieser Wellenlänge stark, und zweitens ist die Absorption des Chromates so hoch, dass ein Nullabgleich des Leeransatzes kaum möglich ist.

Störungen der Methode kommen vor, wenn das Wasser durch Dichromat oxidierbare organische Substanzen gelöst enthält. Diese müssen vor der Analyse durch tropfenweise Zugabe von 0,1 N Kaliumpermanganatlösung zur leicht angesäuerten Lösung in der Siedehitze oxidiert werden. Ionen, die mit

Literatur:

Wünsch, Gerold: Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe, Walter de Gruyter
Berlin New York 1976 (Sammlung Göschen Bd. 2606), ISBN 3-11-003908-7