

Titration kleiner Chloridmengen mit Quecksilber(II)-nitrat

Mit der hier dargestellten maßanalytischen Bestimmung von Chlorid über eine eingestellte Quecksilber(II)-nitrat-Lösung können noch sehr geringe Mengen, bis etwa 0,5 mg Cl⁻, erfasst werden. Sie eignet sich daher z.B. für Wasseranalysen oder zum Nachweis von Spuren von Chlorid als Verunreinigung in anderen Präparaten.

Material/Geräte:

Feinbürette (10 ml), Analysenwaage, Messzylinder 100 und 10 ml, Messkolben 100 ml, Vollpipette 20 ml, kleines Becherglas oder Erlenmeyerkolben, ggf. Trichter und Filter, Spritzflasche, Pipette 1 ml, Becherglas 250 ml, Magnetrührer (optional)

Chemikalien:

Quecksilber-(II)-oxid (N, T)



konzentrierte Salpetersäure 65 % (C, O)



Diphenylcarbazon (Xi)



Bromphenolblau



Ethanol 96 % (F, Xi)



Analysensubstanzen:

Kaliumchlorat (N, O, Xi)



Leitungswasser

Versuchsdurchführung:

Herstellung der Maßlösung

Man wiegt 1083 mg trockenes Quecksilber(II)-oxid auf der analytischen Waage ab, übergießt es in einem kleinen Kölbchen mit 3 ml Wasser und fügt 2 ml konzentrierte Salpetersäure hinzu. Durch Rühren und ggf. gelindes Erwärmen wird das Quecksilberoxid in Lösung gebracht. Man lässt abkühlen, spült die Flüssigkeit in einen 100 ml Messkolben und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die so erhaltene Lösung ist 0,05 molar an Quecksilber-II-nitrat und enthält ca. 0,12 M Salpetersäure. Wenn sie nicht völlig klar ist, lässt man einen geringen grauweißen Niederschlag über Nacht absitzen und gießt über ein Filter ab. Der genaue Gehalt kann komplexometrisch bestimmt werden.

Als Maßlösung wird eine 0,01 M Quecksilbernitratlösung benötigt, die man sich durch Verdünnen aus der 0,05 M Lösung herstellt, indem man (unter Berücksichtigung eines gefundenen Faktors) 20,0 ml von dieser mit destilliertem Wasser auf 100 ml auffüllt. Die resultierende Maßlösung ist etwa 0,02 M an Salpetersäure.

Herstellung der Indikatorlösung

Man löst 10 mg Bromphenolblau und 100 mg Diphenylcarbazon in 50 ml Ethanol (96 %).

Ausserdem benötigt man noch eine *verdünnte Salpetersäure* von ca 0,1 M Gehalt, die man sich herstellt, indem man 1 ml konzentrierte Säure (65 %ige) mit destilliertem Wasser auf 100 ml auffüllt.

Durchführung der Titration

Zunächst bestimmt man den Leerwert bis zum Umschlag des Indikators. Dazu säuert man 100 ml destilliertes Wasser mit 1 ml 0,1 M Salpetersäure an und gibt 1 ml der Indikatorlösung zu. Die hellgelbe Flüssigkeit wird jetzt tröpfchenweise aus der Bürette mit 0,01 M Quecksilbernitratlösung versetzt bis eine deutlich violette Farbe auftritt. Bei mir ergaben 0,05 ml der Maßlösung einen bräunlich-rosafarbenen Ton und nach Zugabe von 0,075 ml färbte sich die Mischung kräftig violett. Die violette Lösung hebt man als Vergleichslösung auf. Die zu untersuchende Flüssigkeit soll etwa zwischen 0,5 und 17 mg Chlorid enthalten. Hier wurde der Chloridgehalt des Leitungswassers sowie in einer Probe Kaliumchlorat bestimmt.

Leitungswasser: es werden 100 ml Wasser mit 1 ml Indikatorlösung versetzt und dann tropfenweise so viel 0,1 M Salpetersäure zugegeben, bis der Indikator, der anfänglich pfirsichblütenrosa gefärbt ist, eben nach gelb umschlägt, worauf noch ein Überschuss von 1 ml der Säure zugefügt wird. Alternativ kann man, wenn die Alkalität/Karbonathärte der Wasserprobe bekannt ist, einfach die zur Neutralisation notwendige (berechnete) Menge Salpetersäure, plus einem Überschuss von 1 ml, zugeben.

Dann wird mit der 0,01 M Quecksilbernitratlösung titriert. Man beobachtet in der gelben Flüssigkeit die Bildung hübscher, violetter Schlieren, die sich zunächst wieder auflösen, bis die Färbung des Indikators schließlich denselben Violett-Ton angenommen hat, wie die Vergleichsflüssigkeit. Man zieht die Indikationskorrektur ab und berechnet die vorgelegte Chloridmenge aus dem Verbrauch an Maßlösung nach:

1 ml 0,01 M Hg(NO

$$)_{2} = 0,709 \text{ mg Chlorid (0,02 mmol)}$$

Bei der Untersuchung meiner Wasserprobe habe ich $6,25 - 0,075 = 6,175$ ml Maßlösung verbraucht. Der Chloridgehalt entspricht somit 4,378 mg in 100 ml oder einem Gehalt von 1,235 mM.

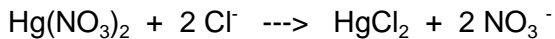
Kaliumchlorat: Von einer Probe des Salzes, das mit Silbernitratlösung eine ganz leichte opaleszierende Trübung gab, wurden 5,000 g auf der analytischen Waage abgewogen und in 105 ml destilliertem Wasser gelöst (Magnetrührer). Nach Zugabe von 1 ml 0,1 M Salpetersäure und 1 ml Indikatorlösung wurde mit 0,01 M Quecksilbernitratlösung bis zum Umschlag nach Violett (Vergleichslösung!) titriert. Der Verbrauch betrug $0,8 - 0,075 = 0,725$ ml, was 0,51 mg Chlorid entspricht. Das Präparat enthält also rund 100 ppm Chlorid.

Entsorgung:

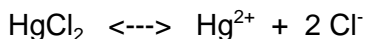
Die austitrierten Flüssigkeiten müssen als Quecksilberabfall entsorgt werden.

Erklärungen:

Quecksilber(II)-nitrat setzt sich mit Chlorid zu Quecksilber(II)-chlorid um:

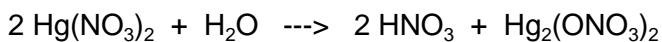


Obwohl kein Niederschlag ausfällt, ist die Umsetzung praktisch quantitativ, weil das gebildete Quecksilber(II)-chlorid so gut wie nicht dissoziiert ist. Das Gleichgewicht



liegt zu mehr als 99 % auf der linken Seite. Diese bemerkenswerte Eigenschaft des Quecksilberchlorids wird dadurch erklärt, daß es sich bei Hg^{2+} um ein ausgesprochen "weiches" Kation mit sehr großem Radius handelt. Die Bindung an das Chlorid ist daher sehr wenig polarisiert und ähnelt mehr einer kovalenten denn einer Ionenbindung. Die Bestimmung ist auf < 1% genau. Manchmal wird empfohlen, nicht den Gehalt der Quecksilbernitratlösung zu bestimmen, sondern den Faktor derselben durch Titration einer 0,005 M Natriumchloridlösung zu ermitteln. Natriumchlorid als Urtiler ist leicht sehr rein darstellbar.

Sobald das Chlorid vollständig umgesetzt ist, bilden die freien Quecksilber(II)-Ionen mit Diphenylcarbazon einen tiefvioletten Komplex, dessen Farbe den Endpunkt der Titration anzeigt. Bromphenolblau (es schlägt zwischen pH 4,5 und 3,0 von violett nach gelb um) wird zugesetzt, weil im sauren Bereich gearbeitet werden muss, um eine Fällung von basischem Quecksilbernitrat zu verhindern



Optimal ist ein pH-Bereich von 3,0-3,5, in dem die Stabilität des Quecksilber-Indikator-Komplexes am höchsten ist. Bei zu niedrigem pH werden zu hohe Ergebnisse erhalten und *vice versa*, wobei die Verwendung einer Vergleichslösung, welche die gleiche Säurekonzentration enthält, den Fehler reduziert. Wenn die Untersuchungslösung stark sauer, also nach Zugabe des Indikators schon gelb gefärbt ist, wird zunächst tropfenweise chloridfreie Natronlauge zugegeben, bis der Indikator nach Rosaviolett umschlägt. Anschließend wird tropfenweise mit Salpetersäure bis zur Gelbfärbung versetzt. Man kann auch mit einer 0,005 M Quecksilbernitratlösung titrieren. Dann entspricht 1 ml Maßlösung 0,3545 mg Chlorid. Hier wird auf die Zugabe zusätzlicher Salpetersäure verzichtet und nur soviel zugegeben, bis der Indikator gerade nach Gelb umschlägt.

Auch

nach Mohr können noch sehr geringe Chloridmengen titriert werden. Die Quecksilbernitratsmethode hat den Vorteil, dass der Umschlag des Indikators besser zu beobachten ist. Ich habe unser Leitungswasser übrigens auch mit 0,01 M Silbernitratlösung nach Mohr titriert und einen Verbrauch von 12,5 ml gefunden, was das Ergebnis der obigen Bestimmung bestätigt: das Wasser enthält 1,25 mM Chlorid.

Literatur:

Leonard A. Hütter: Wasser und Wasseruntersuchung; 1. Auflage 1979 Verlag Mortz Diesterweg/Otto Salle Verlag und Verlag Sauerländer AG; ISBN 3-425-05074-5 (Diesterweg/Salle) ; 4. Auflage 1990 ISBN 3-7935-5075-3 (Salle)

Frank E. Clarke: Determination of Chloride in Water; Analytical Chemistry 22 (1950): 553-555

Bilder:



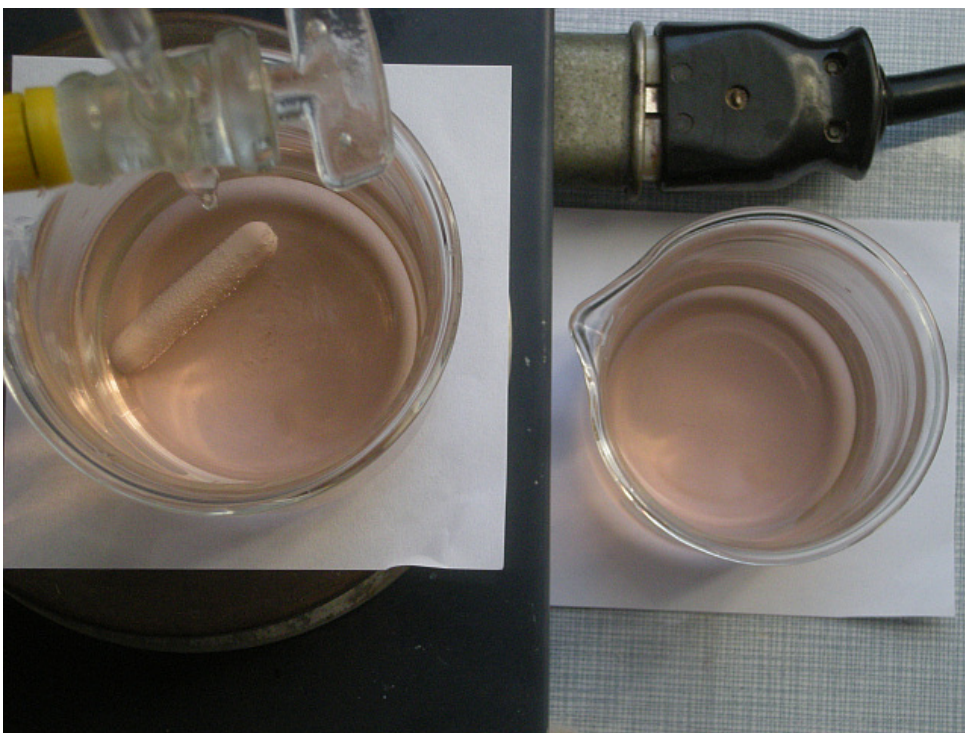
Färbung des Indikators in angesäuertem Aqua dest. (links) und nach Zugabe von 0,075 ml Quecksilbernitratlösung 0,01 M (rechts)



Leitungswasserprobe mit Zusatz des Indikators vor (links) und nach der Zugabe von Salpetersäure (rechts)



Schlierenbildung während der Titration



Endpunkt der Titration: Untersuchungslösung und Vergleichslösung haben dieselbe Farbe