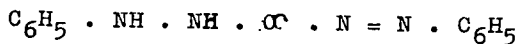


Bestimmung kleiner Mengen von Chloriden.1. Literatur.

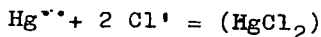
- A. Stock u. E. Pohland, Z.f. angew. Chemie 39,791 (1926).
 K.H. Slotta u. K.R. Jacobi, Z.f. analyt. Chemie 77,344 (1929).
 J.V. Dubský u. J. Trálek, Mikrochemie 12,315 (1933).
 K.H. Slotta u. J. Müller, Chem. Fabrik 7,380 (1934).
 H. Berger, Chem. Fabrik 10,396 (1937).

2. Allgemeines.

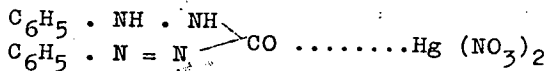
Setzt man zu einer Lösung, die Chlorionen enthält, die Lösung eines Mercurisalzes hinzu, so bildet sich wenig dissoziiertes Mercurichlorid. Erst nach Zusatz äquivalenter Mengen Quecksilbersalzlösung kann man mittels geeigneter Indikatoren Mercurionen nachweisen. Als Indikator verwendet man Diphenylcarbazon



Versetzt man also die Lösung, die Chlorionen enthält, mit etwas alkoholischer Diphenylcarbazonlösung, so schlägt der Farbton der vorher gelb gefärbten Lösung bei dem ersten Tropfen überschüssiger Mercurionen sehr deutlich nach Violett um. Der mercurimetrischen Chlorbestimmung liegt also die Ionengleichung

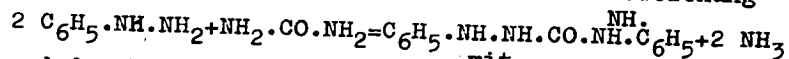


zugrunde. Die Violettfärbung ist durch die Bildung der Molekülverbindung



bedingt.

Diphenylcarbazon lässt sich am besten nach der Vorschrift von Slotta u. Jacobi (s.o.) aus Phenylhydrazin und Harnstoff über das Hydrazid nach der Gleichung



und durch nachfolgende Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd herstellen. Es ist jedoch auch im Handel erhältlich.

3. Reagenzien.

a) Indikatorlösung.

Man löst 1 g Diphenylcarbazon in 100 cm³ reinem Alkohol.

b) $\frac{n}{100}$ Quecksilbernitratlösung.

Man löst etwa 16,5 g Mercurinitrat (Mol.Gew. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 324,63$) unter Zusatz von etwa 1 - 2 cm³ konz. Salpetersäure in reinem, chlorfreiem Wasser und füllt im Meßkolben auf 1 Liter auf. Infolge von Hydrolyse fällt beim Verdünnen häufig eine kleine Menge eines gelblichen, basischen Niederschlages aus, der nach 24stündigem Stehen abfiltriert wird.

Durch Verdünnen dieser $\frac{n}{10}$ Quecksilbernitratlösung (100 cm³ Lösung mit chlorfreiem, dest. Wasser auf 1 Liter verdünnen) bereitet man die $\frac{n}{100}$ Lösung, die gegen Natriumchlorid eingestellt wird. (s.u.)

c) $\frac{n}{100}$ Natriumchloridlösung.

0,5845 g chemisch reines und bei 110° getrocknetes Natriumchlorid werden in reinem, chlorfreiem dest. Wasser gelöst, worauf im Meßkolben auf 1 Liter aufgefüllt wird.

d) $\frac{n}{5}$ Salpetersäure.

Die Säure wird durch Verdünnen der chemisch reinen, konz. Salpetersäure mit chlorfreiem Wasser hergestellt. Ist der aräometrisch ermittelte Gehalt der konz. Säure a % HNO_3 , so muß man, da die $\frac{n}{5}$ Salpetersäure 12,6 g HNO_3 /liter enthält,

$x = \frac{12,6 \cdot 100}{a}$ g konz. HNO_3 mit Wasser auf 1 Liter verdünnen.

e) 2n Natron- oder Kalilauge.

Man löst 80 - 90 g chemisch reines Natriumhydroxyd (reinst e natrio Merck) oder 112 - 120 g chemisch reines Kaliumhydroxyd (reinst, Merck) in chlorfreiem, dest. Wasser auf und verdünnt auf 1 Liter. Da die festen Hydroxyde stets etwas Wasser enthalten, wendet man, wie oben angegeben, zweckmäßig etwas mehr an, als der theoretisch erforderlichen Menge entspricht.

4. Besondere Hinweise.

Es ist darauf zu achten, daß nur die allerreinsten Reagenzien verwandt werden. Chlorfreies, dest. Wasser muß schon auf Zusatz von höchstens $0,03 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ zu einem Gemisch von 25 cm^3 Wasser, $1 \text{ cm}^3 \frac{1}{5} \text{ HNO}_3$ und 6 Tropfen Diphenylcarbazonlösung deutlich violett gefärbt werden.

Die einzelnen, zur Ausführung benötigten Reagenzien sind vorher auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen, der unter Umständen berücksichtigt werden muß. Z.B. enthält Kaliumhydroxyd (reinst, Merck) = 0,0048 % Cl, Soda (trocken, p.a., Merck) = 0,00088 % Cl.

Die Titration selbst wird in schwach salpetersaurer Lösung ausgeführt. Die Acidität der Lösung ist richtig, wenn beim Eintropfen der Mercurinitratlösung in die ruhende Titrierflüssigkeit ein violetter Farbring oder eine violett gefärbte "Wolke" auftritt, ~~die beim Umschütteln verschwindet.~~ War die Titrierflüssigkeit zu sauer, so tritt diese Violett färbung beim Eintropfen der Quecksilberlösung nicht auf; war sie dagegen zu stark alkalisch, so ergibt schon der erste Tropfen Mercurinitrat eine beim Umschwenken bleibende Verfärbung nach Rosa-Violett.

Ammonsalze, Carbonate, Kohlensäure, Nitrite oder nitrose Gase, Wasserstoffperoxyd usw. stören die Reaktion und müssen vorher entfernt werden.

Im folgenden wird nur eine allgemeine Vorschrift gegeben. Besonderheiten in der Ausführung erscheinen bei den betreffenden einzelnen Analysenvorschriften.

5. Einstellung der $\frac{n}{100}$ Mercurinitratlösung.

Man stellt sich zwei verschiedene $\frac{n}{100}$ -Lösungen von Natriumchlorid (s.o.) her und titriert von jeder Lösung etwa 4 - 6 Proben von je 5 - 10 cm³, die man nachher zur Bestimmung des Faktors der Lösung mittelt.

Zu diesem Zwecke verdünnt man 5 - 10 cm³ $\frac{n}{100}$ NaCl-Lösung in einem 100 cm³-Erlenmeyerkolben mit 10 - 20 cm³ chlorfreiem Wasser, versetzt darauf mit 1 cm³ $\frac{n}{5}$ HNO₃ und 6 Tropfen Diphenylcarbazonlösung (nicht umgekehrt) und titriert mit der Quecksilberlösung auf einen deutlichen Umschlag von Gelb nach Violett. Die einzelnen berechneten Werte für den Faktor der Quecksilberlösung dürfen höchstens 0,4 % auseinander liegen.

Beispiel.

| 1. Lösung $\frac{n}{100}$ NaCl | | | 2. Lösung $\frac{n}{100}$ NaCl | | |
|--------------------------------------|---|--------|--------------------------------------|---|--------|
| cm ³ $\frac{n}{100}$ NaCl | cm ³ Hg(NO ₃) ₂ | F | cm ³ $\frac{n}{100}$ NaCl | cm ³ Hg(NO ₃) ₂ | F |
| 5,50 | 5,90 | 0,9322 | 4,10 | 4,42 | 0,9276 |
| 6,00 | 6,44 | 17 | 5,10 | 5,49 | 90 |
| 7,00 | 7,50 | 33 | 7,30 | 7,85 | 99 |
| 7,00 | 7,52 | 09 | 7,50 | 8,07 | 94 |
| 7,50 | 8,04 | 28 | 7,70 | 8,30 | 77 |
| 8,00 | 8,60 | 02 | 8,05 | 8,68 | 74 |
| Mittel = | | 0,9319 | Mittel = | | 0,9285 |

Gef. Faktor = 0,9302 (Mittelwert).

6. Ausführung.

Das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit soll etwa 15 - 30 cm³ betragen, konz. Lösungen sind entsprechend zu verdünnen, ~~verdünntere~~ Lösungen durch Eindampfen einzuziehen. Saure bzw. alkalische Lösungen sind vorher genau zu neutralisieren, worauf mit 1 cm³ $\frac{n}{5}$ HNO₃ und 6 Tropfen Indikatorlösung versetzt wird. Im übrigen verfährt man nach derselben Vorschrift, wie sie oben bei der Einstellung der Quecksilberlösung beschrieben wurde.

7. Beispiel.

a) Bestimmung der Chlorionen im Leitungswasser.

| Angewandt cm ³ Wasser | Verbraucht cm ³ $\frac{n}{100}$ Hg(NO ₃) ₂ | Gef. Cl mg/l |
|-------------------------------------|---|-----------------|
| 17,00 | 1,71 | 35,7 |
| 21,00 | 2,12 | 35,8 |
| 29,00 | 2,90 | 35,5 |
| 16,00 | 1,62 | 35,9 |
| 34,00 | 3,39 | 35,4 |
| 31,00 | 3,13 | 35,8 |
| Mittel = | | 35,7 |

Berechnung:

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg(NO}_3)_2 = 0,0003546 \text{ g Cl}$$

$$= 0,3546 \text{ mg Cl}$$

$$\text{Cl} = \frac{\text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg(NO}_3)_2 \cdot 0,3546 \cdot 1000}{\text{angew. cm}^3 \text{ Wasser}} \text{ mg/liter}$$

b) Bestimmung des Chlorgehalts von Strontiumchlorid.

Reinheitsprüfung des Salzes:

- 1) 5,8042 g SrCl₂ · 6H₂O gaben (mit H₂SO₄ abgeraucht)
4,0013 g SrSO₄
- 2) 1,4079 g " " verloren beim Glühen 0,5690 g
- 3) 2,5222 g " " " " " 1,0195 g

| | |
|-----------------------------|--------------------------|
| Gef. 1) 32,89 % Sr | Ber. 32,86 % Sr |
| 2) 40,41 % H ₂ O | 40,54 % H ₂ O |
| 3) 40,42 % H ₂ O | |

Angewandt:

Lösung von 1,0166 g chem. rein. SrCl₂ · 6H₂O
in 1 Liter.

| Angewandt cm ³ SrCl ₂ -Lösung | Verbraucht cm ³ $\frac{n}{100}$ Hg(NO ₃) ₂ | Gef. Cl % | Ber. % |
|--|---|--------------|-----------|
| 5,63 | 4,30 | 26,64 | 26,60 |
| 5,97 | 4,55 | 26,58 | |
| 5,52 | 4,21 | 26,60 | |
| 5,70 | 4,34 | 26,56 | |
| 6,80 | 5,19 | 26,62 | |
| 4,30 | 3,27 | 26,52 | |
| | Mittel = | 26,59 | |

- 6 -

Berechnung:

$$Cl = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{100} \text{Hg(NO}_3)_2 \cdot 0,0003546 \cdot 1000 \cdot 100}{\text{cm}^3 \text{SrCl}_2\text{-lsg. } 1,0166} \%$$

gez. Dr. Tramm

gez. Dr. Henke-Stark