

Die potentiometrische Titration von Merkuroion mit Ammonoxalat und ihre Anwendung auf die Bestimmung von Chromat

Von

Carl Mayr und Georg Burger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Quecksilberelektrode fand schon mehrfach zu potentiometrischen Titrationen Verwendung. So z. B. titrierten J. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzyl¹ Jodid, Zyanid, Sulfid und Thiosulfat unter Verwendung von gestellter Mercurichloridlösung als Titerflüssigkeit. Zur Titration von Chlorid und Bromid wandten dieselben Autoren eine Lösung von Mercuronitrat an und fanden in Übereinstimmung mit D. W. Treadwell und L. Weiss², daß eine Bestimmung von Bromid neben Chlorid nicht durchführbar ist. Andererseits wurde zur Titration von Merkurion von E. Zintl und G. Rienäcker³ die Reduktion desselben mit Titantrichlorid in essigsaurer Lösung herangezogen. Dieselben Forscher⁴ ersetzten schließlich das Titantrichlorid durch Chromchlorür, wobei eine Reduktion bis zum Metall auch in verhältnismäßig stark saurer Lösung bei Gegenwart von genügend Chlorid erfolgt. R. Müller und O. Benda⁵ titrierten ferner Merkurinitrat mit $n/10$ Rhodanammionlösung und erhielten dabei sehr genaue Resultate und heben hervor, daß in stark saurer Lösung der Potentialsprung weitaus deutlicher ausgeprägt ist als in neutraler Lösung, ferner oxydieren sie die Quecksilberlösung vor der Titration mit Kaliumpermanganat, da die Gegenwart von Merkuroionen die Resultate ungenau oder unbrauchbar macht.

Im folgenden versuchten wir die Titration von Quecksilberionen mit Ammonoxalat durchzuführen, wobei sich herausstellte, daß Merkurionen unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen mit Ammonoxalat nicht titrierbar sind, während hingegen die Titration von Merkuroionen zu Resultaten führen, welche mit den elektrolytisch gefundenen Quecksilberwerten sehr gut übereinstimmen. Die potentiometrisch erhaltenen Werte bleiben gegenüber den elektrolytisch gefundenen stets um einige

¹ J. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzyl, *Rec. trav. chim.* **42**, 1923, S. 1555.

² D. W. Treadwell und L. Weiss, *Helv. chim. Acta* **2**, 1911, S. 680.

³ E. Zintl und G. Rienäcker, *Z. anorg. Chem.* **155**, 1926, S. 84.

⁴ E. Zintl und G. Rienäcker, *Z. anorg. Chem.* **161**, 1927, S. 385

⁵ R. Müller und O. Benda, *Z. anorg. Chem.* **134**, 1924, S. 102.

Zehntelmilligramm zurück, da durch die Titration nur die Merkurionen erfaßt werden, während bei der Elektrolyse auch die in der Lösung enthaltenen Merkurionen zur Abscheidung gelangen. In über metallischem Quecksilber aufbewahrten Merkurionitratlösungen ist diese Differenz zwischen Titrations- und Elektrolysenwerten sehr gering, da nach Bestimmungen von E. Abel⁶ die Konstante $\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{+}]}$ 235 beträgt.

Diese geringen, dem Gleichgewicht entsprechenden Mengen von Merkurionen beeinflussen den Umschlagspunkt in keiner Weise; steigert man jedoch die Menge Merkurionen durch Zusatz von Merkurinitrat, so wird mit zunehmender Konzentration der Merkurionen der Potentialsprung immer undeutlicher, bis schließlich bei einem Gehalt von ungefähr 1% Merkurion, auf Gesamtquecksilbermenge berechnet, ein Sprung nicht mehr zu beobachten ist. R. Müller und O. Benda⁷ heben, wie schon erwähnt, die Deutlichkeit des Potentialsprunges in stark saurer Lösung hervor, während bei der vorliegenden Titration des Merkurions mit Ammonoxalat gerade das Gegenteil der Fall ist. Stumpft man die Mineralsäure durch Zusatz von Natriumazetat bis zum Farbenumschlag von Methylorange ab, so erhält man einen nur undeutlichen Sprung an unrichtiger Stelle, was wahrscheinlich mit der bei dieser Wasserstoffionenkonzentration eintretenden Hydrolyse in ursächlichem Zusammenhang stehen dürfte. Setzt man nun dieser Lösung pro Titrationsvolumen (ca. 300 cm³) bis zu 1 cm³ Salpetersäure (Dichte 1·2) zu, so erhält man ausgeprägte Potentialsprünge (s. angeführtes Beispiel). Größere Säurekonzentrationen führen zur Verflachung der Titrationskurve, bis schließlich ein Wendepunkt nicht mehr zu konstatieren ist. In ähnlicher Weise wirkt auch ein größerer Zusatz von Neutralsalz. 3 g Natriumnitrat pro Titrationsvolumen zugesetzt, läßt jedoch den Sprung noch deutlich erkennen, was für die später erwähnte Anwendung der Titration zur Bestimmung des Chroms in Chromeisenstein von Bedeutung ist.

Zur Titration selbst verwendeten wir eine $n/10$ Ammonoxalatlösung, welche durch Einwägen von reinstem Ammonoxalat bereitet und deren Wirkungswert durch Titration mit Kaliumpermanganat überprüft und zu 0·9993 gefunden wurde. Die Merkurionitratlösung wurde durch Auflösen von Merkurionitrat Merck p. a. unter Zugabe von etwas Quecksilber bereitet. Ihr Gesamtgehalt an Quecksilber wurde jeweils durch doppelt ausgeführte Elektrolyse festgestellt. Zur Ausführung der Titration wurde ein aliquoter Teil der Lösung (ungefähr 0·2—0·3 g Quecksilber enthaltend) auf 300 cm³ verdünnt und die eingetauchte amalgamierte Platinelektrode gegen den positiven Pol der Poggendorfschen Kompensationsanordnung geschaltet. Als Indikatorelektrode stand die gesättigte Kalomelektrode in Ver-

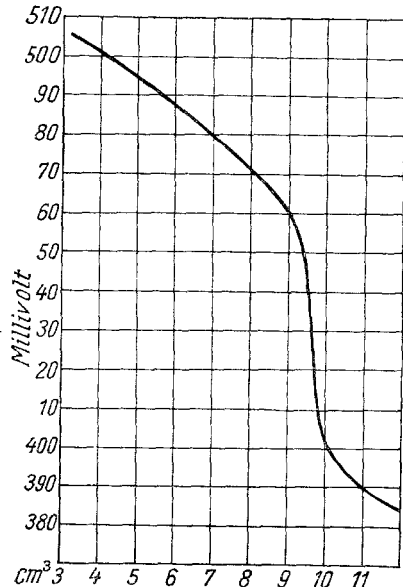
⁶ E. Abel, Z. anorg. Chem. 26, 1901, S. 376.

⁷ R. Müller und O. Benda, l. c.

wendung, welche mit der Titrations Elektrode mittels eines mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllten Hebers leitend verbunden war.

Titration:

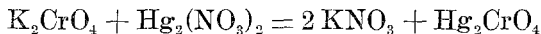
cm^3 Ammonoxalat $f = 0.9993$	abgelesene E. M. K. in Millivolt	Δ E. M. K. Δcm^3
0.0	508	—
50.	495	2.6
9.0	461	8.5
9.5	439	4.1
9.7	418	10.5
9.8	411	7.0
10.0	401	5.0
10.5	394	1.4



Der Sprung liegt bei $9.75 cm^3$, entsprechend $0.1955 g$ Hg.
Mittelwert aus zwei Elektrolysen $0.1958 g$ Hg.

Die Titration kann auch unter Gegenschaltung des Umschlagpotentials ausgeführt werden; der Wert des Umschlagpotentials ist jedoch von der Azidität der Lösung und der Menge des zugesetzten Neutralsalzes etwas abhängig. Zu erwähnen wäre noch, daß die Elektrode nach mehreren Titrations nicht mehr anspricht und neu amalgamiert werden muß.

Im folgenden versuchten wir nun, diese Merkurotitration auf die Bestimmung von Chrom und Wolfram anzuwenden. Was die Bestimmung des Chroms anlangt, gingen wir von der Reaktionsgleichung



aus. Die erstlich durchgeführten Bestimmungen ergaben unter Zugrundelegung obiger Reaktionsgleichung vollkommen falsche Resultate, was dadurch erklärt wird, daß unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht neutrales Merkurochromat, sondern ein basisches Salz gebildet wird. Um nun zu erkennen, ob der entstehende Niederschlag von Merkurochromat unter den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen konstante Zusammensetzung aufweist, wurden zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen unternommen, welche alle auf eine konstante

Zusammensetzung des Niederschlages hinwiesen. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß eine neutrale Kaliumchromatlösung in kleinem Volumen ($10\text{--}20\text{ cm}^3$) mit verschieden großem Überschuß an schwach saurer Mercuronitratlösung von bekanntem Gehalt mit und ohne Zusatz von Natriumnitrat und verdünnter Salpetersäure in einem 200 cm^3 Meßkolben gefällt wurde. Nach kräftigem Schütteln setzte sich der dunkelrote, körnige Niederschlag rasch zu Boden, und die darüber stehende Flüssigkeit war vollkommen wasserhell. Nach Aufgießen zur Marke wurde durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 cm^3 des Filtrates das restliche Quecksilber potentiometrisch bestimmt. Aus den erhaltenen Quecksilberwerten wurde das Verhältnis von Quecksilber zu Chrom im Niederschlag 3 Cr zu 7 Hg errechnet, wie folgende Analyse zeigt:

10 cm^3 Kaliumchromatlösung, enthaltend $0\cdot02124\text{ g}$ Cr (gravimetrisch und manganometrisch ermittelt), wurden mit 10 cm^3 Mercuronitratlösung, enthaltend $0\cdot5016\text{ g}$ Hg, versetzt.

Das restliche in der überstehenden Lösung potentiometrisch bestimmte Hg betrug $0\cdot3107\text{ g}$. Daher wurden für $0\cdot02124\text{ g}$ Cr $0\cdot1909\text{ g}$ Hg verbraucht.

Auf 1 Grammatom Chrom entfallen demnach $2\cdot33$ Gramm- atome Quecksilber, also auf 3 Cr — 7 Hg.

Diesem Verhältnisse entspräche etwa ein Niederschlag der Zusammensetzung ($\text{Hg}_2\text{O}\cdot6\text{Hg}_2\text{CrO}_4$).

Fr. Fichter und G. Oesterheld⁸, die sich mit der Untersuchung von Mercurochromat beschäftigten, kamen infolge geänderter Versuchsbedingungen zu anderen Resultaten.

Aus dem Verhältnis 7 Hg zu 3 Cr ergibt sich, daß 1 g Hg $0\cdot1111\text{ g}$ Cr entspricht.

Unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses wurden im folgenden die Titrations von Chromatlösung, Bichromatlösung und Chromeisenstein durchgeführt.

1. Chromatlösung: gravimetrisch $0\cdot0477\text{ g}$ Cr
potentiometrisch $0\cdot4292\text{ g}$ Hg, entsprechend . $0\cdot0477\text{ g}$ Cr
2. Bichromatlösung: gravimetrisch $0\cdot0199\text{ g}$ Cr
potentiometrisch $0\cdot1724\text{ g}$ Hg, entsprechend . $0\cdot0192\text{ g}$ Cr

3. Chromeisenstein: $0\cdot0595\text{ g}$ feinst gepulvertes und gebeuteltes Mineral wurden mit 1 g Natriumsuperoxyd unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde mit ungefähr 80 cm^3 heißem Wasser digeriert, vom Eisenhydroxyd abfiltriert und zur feuchten Salzmasse eingedampft. Dann wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salpetersäure bis zum Farbumschlag (auf Bichromat) neutralisiert. Hierauf wurde auf ein kleines Volumen eingengt, um die Kohlensäure vollständig zu entfernen, und in einen 200-cm^3 -Meßkolben filtriert. Diese Lösung, deren Volumen

⁸ Fr. Fichter und G. Oesterheld, Z. anorg. Chem. 76, 1912, S. 347.

15 cm^3 nicht überschreiten soll, wurde nun mit 20 cm^3 Merkurionitratlösung, enthaltend 0.9182 g Hg, versetzt und in oben beschriebener Weise weiter behandelt. Nach potentiometrischer Titration des restlichen Quecksilbers ergab sich nun die vom Chrom verbrauchte Quecksilbermenge zu 0.2144 g Hg, entsprechend 39.48% Cr.

Die gravimetrische Bestimmung ergab 39.18% Cr.

Die Versuche, auf analogem Wege Wolfram, Molybdän und Vanadin zu bestimmen, sind noch nicht abgeschlossen.