

Potentiometrische Titrationsen unter Anwendung von Mercuronitrat und Natriumoxalat als Titerlösungen

Von

Carl Mayr und Georg Burger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1930)

In Fortsetzung der von uns mitgeteilten Versuche¹ über die Anwendbarkeit von Mercuronitrat als Titerlösung zu potentiometrischen Titrationsen ergab sich in erster Linie, daß die quantitative Ermittlung eines Stoffes nur dann zu richtigen Resultaten führt, wenn die zur Bestimmung herangezogene schwerlösliche Verbindung des Stoffes eindeutig kristalline Struktur aufweist. Unsere Versuche, Wolfram und Vanadin zu bestimmen, führten wir in analoger Weise aus wie die Bestimmung von Chromat, indem wir den Überschuß an zugesetztem Mercuronitrat durch potentiometrische Titration ermittelten. Dabei ergaben sich wechselnde Resultate, bei denen im Falle der Wolframtitration im wesentlichen von 3 Mol Quecksilber ungefähr 2 Mol WO_3 beansprucht wurden, was sich dadurch zu erklären scheint, daß der voluminöse flockige Niederschlag aus Polywolframaten von verschiedenem Molekülbau besteht. Während die Zusammensetzung der sich bildenden Merkuerverbindungen des Wolframs und Vanadins auch von der Konzentration der angewandten Reagentien weitgehend abhängig ist, zeigt das Merkurophosphat, das zur Bestimmung der Phosphorsäure herangezogen wurde, eine konstante Zusammensetzung entsprechend der Formel Hg_3PO_4 .

Die Titration wird am besten in folgender Form ausgeführt: In einem Meßkolben von 200 cm^3 Inhalt wird die halogen- und sulfatfreie Alkali- oder Ammonphosphatlösung, die ungefähr 0.01 bis 0.1 g P_2O_5 enthalten soll, auf zirka 100 cm^3 verdünnt und mit einem Überschuß von 2—3 Tropfen Salpetersäure ($d=1.2$) über den Farbumschlag des zugesetzten Phenolphthaleins angesäuert; dann wird das 20fache Gewicht von der zu erwartenden P_2O_5 -Menge an Quecksilber in Form von gestellter Mercuronitratlösung unter Schütteln zugesetzt. Der auf diese Weise zur Fällung kommende Niederschlag ist reinweiß und vollkommen kristallinisch. Nun wird zur Marke aufgefüllt, nach kräftigem Schütteln durch ein trockenes Filter filtriert

¹ C. Mayr u. G. Burger, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 493, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 133, Suppl. 1929, S. 493.

und in 100 cm^3 des Filtrates die restliche Quecksilbermenge mittels potentiometrischer Titration mit $n/10$ Natriumoxalat-lösung bestimmt.

P_2O_5 angewandt	Potentiometrisch ermittelter Hg-Verbrauch	P_2O_5 gefunden, berechnet aus Hg-Verbrauch mal $0 \cdot 1182$
0·0101	0·0860	0·0102
0·0202	0·1769	0·0209
0·0503	0·4281	0·0505
0·1006	0·8545	0·1008

In ganz analoger Weise versuchten wir, die Titration von Pyrophosphat durchzuführen; die hierbei erhaltenen Resultate waren jedoch ziemlich ungenau, so daß wir versuchten, durch Kochen mit Salpetersäure das Pyrophosphat zuerst in Orthophosphorsäure überzuführen und diese in obiger Weise zu bestimmen. Bei diesen Versuchen zeigte sich aber, daß der mit Merkuronitrat erzeugte Niederschlag nicht kristallin erhalten werden konnte und demnach auch die so erhaltenen Resultate fehlerhaft wurden. Daraus ergibt sich wohl zwangsläufig, daß im Molekülbau der hydratisierten Phosphorsäure Unterschiede gegenüber der gewöhnlichen Orthosäure bestehen müssen. Im vorigem wurden Bestimmungen beschrieben, bei welchen Merkuronitrat als Fällungsmittel in Verwendung stand und die Rücktitration mit Oxalat erfolgte. Im folgenden hingegen werden Titrationen angeführt, bei denen die Fällung mit Natriumoxalat erfolgte und zur Rücktitration des unverbrauchten Oxalates Merkuronitratlösung als Titerflüssigkeit diente. Im Laufe der zahlreich durchgeführten Versuche auf diesem Gebiete ergab sich, daß man das zu verwendende Merkuronitrat unbedingt vor Gebrauch auf Abwesenheit von Merkurisalz zu prüfen hat. Zu diesem Behufe löst man 1 g Merkuronitrat in zirka 20 cm^3 Wasser, fügt 1—2 Tropfen Salpetersäure ($d=1\cdot2$) zu, fällt das Merkurosalt vollständig mit Salzsäure aus und versetzt das Filtrat mit frischbereitetem Schwefelwasserstoffwasser, wobei sich nur eine Spur von Merkurisulfid ausscheiden darf. Die Bereitung der Titerlösung mit dem in dieser Weise geprüften Salz erfolgt am besten so, daß man 50 g dieses Präparates mit 10 cm^3 Salpetersäure ($d=1\cdot1$) versetzt, in der nötigen Menge kaltem Wasser löst, filtriert und das Volumen auf zirka 2000 cm^3 ergänzt. Zu dieser Lösung wird noch 1 Tropfen gereinigtes Quecksilber zwecks besserer Haltbarkeit zugesetzt. Bei der potentiometrischen Titerstellung der Merkuronitratlösung mit Oxalat stimmten die mit Natriumoxalat erhaltenen Titrationswerte besser mit den elektrolytisch erhaltenen Werten überein, als dies bei Verwendung von Ammonoxalat der Fall war. In den nachfolgend angeführten Bestimmungen wurde daher Natriumoxalat als Fällungsmittel verwendet. Zur Titration gelangten die salpetersauren Salze von Kalzium, Strontium, Cer, Kadmium und Blei. Die hierbei erhaltenen Resultate stim-

men innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen der jeweils angewandten besten gravimetrischen Bestimmungsmethoden überein. Die Titrationsen selbst wurden durchgeführt, indem die neutralen Lösungen der Nitrate mit überschüssiger $n/10$ Natriumoxalatlösung gefällt wurden und in einem aliquoten Teil des Filtrates die unverbrauchte Oxalatsmenge mit $n/10$ Merkuronitratlösung ermittelt wurde.

Gravimetrisch er- mittelter Wert	Potentiometrisch ermittelter Oxalatverbrauch in cm^3 zehntelnormaler Lösung	Gefunden
Kalzium:		
0·0646	32·13	0·0644
0·0646	32·23	0·0646
Strontium:		
0·0845	19·36	0·0848
0·0845	19·44	0·0852
Cer:		
0·1415	30·38	0·1420
0·1415	30·50	0·1425
Kadmium:		
0·1558	27·59	0·1551
0·1558	27·60	0·1551
Blei:		
0·1210	11·64	0·1206
0·1210	11·69	0·1211
