

Über die Bestimmung des Mercurio-Ions mittels KCl-Lösung nach der Fajans'schen Methode.*)

Von: L. v. ZOMBORY.

(Eingegangen im Juni 1928.).

Einige Farbstoffe der Fluorescein-Gruppe bilden mit Schwermetallsalz-Lösungen, von dem originalen Farbton abweichend, gefärbte Salze. — Diese Wirkung ist auch dann bemerkbar, wenn das Schwermetall-Ion (z. B. Ag^+) eine kleine Konzentration hat. Bei sehr kleiner Konzentration tritt keine Farbenänderung ein. — Gibt man aber zu solcher Lösung einige Tropfen einer KBr-Lösung, so tritt der Farbenumschlag ein.

Die Untersuchungen Lüpo-Cramers und die oben beschriebene Erscheinung zum Grunde nehmend, stellte Fajans fest, dass der Farbenumschlag der obengenannten Farbstoffen in verdünnten Lösungen nur dann eintritt, wenn feinverteilte Kolloidteilchen anwesend sind. — Die Farbenänderung wird durch die Kolloidteilchen hervorgerufen, an denen die Farbstoffe adsorbiert werden.

Aus den Arbeiten, welche die Adsorptionsfähigkeit der Kolloide behandeln, (Paneth, Gustaver, u. s. w.), stellte es sich heraus, dass die Ionen durch die Solteilchen adsorbiert werden. Wenn die Adsorption der Kationen und Anionen nicht gleich stark ist, so können die Solteilchen elektrisch aufgeladen werden. — Z. B. werden die Ag^+ -Ionen in AgNO_3 -Lösung durch die AgCl -Solteilchen besser adsorbiert, als die NO_3^- Ionen, indem die Ionendimensionen des NO_3^- -Ions nicht in das Ionengitter des AgCl -Kristalls hineinpassen; die Konstitution der Oberfläche des

*) Vorgetragen am 25. April 1928 abgehalt. Sitzung der Math.- und Naturwissenschaftl. Section im Verein „Freunde der Königl. Ung. Universität in Szeged“.

Sols ist als $(\text{AgCl})_n \text{Ag}^+$ annehmbar und der Sol wird positiv geladen. — In KCl-Lösung sind die Dimensionen der Cl' Ionen entsprechender, als die der K^+ -Ionen, deshalb werden die Cl' Ionen besser adsorbiert und laden das Sol negativ auf. — Die Konstitution der Oberfläche des Sols wird $(\text{AgCl})_n \text{Cl}'$ sein.

Auf Grunde dessen ist die Fajans'-sche titrimetrische Methode, wenn der Indikator ein saurer Farbstoff (Fluorescein) ist, folgenderweise erklärbar.

Titrieren wir KCl-Lösung, zu welcher einige Tropfen einer verdünnten Fluorescein-Na-Lösung zugesetzt sind, mit AgNO_3 -Lösung. — Die Farbstoffanionen werden durch die gebildeten AgCl -Solteilchen adsorbiert. — So lange die Cl' -Ionen in Unterschuss sind, ist keine Farbenänderung, (d. h. die Farbe der Lösung ist gelb). — Bei dem Äquivalenzpunkte aber wird die Oberfläche des Sols umgeladen, und die überschüssigen Ag^+ Ionen geben mit den adsorbierten Farbstoffanionen einen rötlichgelben Niederschlag. — Gibt man zur Lösung wieder Cl' -Ionen zu, so werden diese auf den Solteilchen besser adsorbiert, als die Farbstoffanionen, so werden die Letzteren von der Oberfläche verdrängt, und der originale Farbton kehrt wieder zurück.

Bei basischen Farbstoffen (z. B. Rhodamin 6 G), geben das durch die Solteilchen adsorbierte Farbstoff-Kation und das Anion der gebrauchten Alkalihaloid-Lösung einen, den Farbenumschlag hervorrufenden, Niederschlag.

Die verschiedenen Kationen und Anionen werden auf der Oberfläche der einzelnen Solteilchen ungleichartig adsorbiert, welcher Umstand bei Auswählen der, als Indikator gebrauchten, Farbstoffen beachtet werden muss.

Z. B. wird das Anion der Rose-bengale auf der Oberfläche des AgJ weniger, als das J' -Ion, und besser, als das Cl' -Ion, adsorbiert. — Wenn wir eine Lösung, in welcher J' - und Cl' -Ionen anwesend sind, mit AgNO_3 -Lösung titrieren, (in der Anwesenheit der R. b.) — so scheidet sich das AgJ zuerst aus, weil es schwerer löslich ist. — Bei dem Äquivalenzpunkte werden die überschüssigen Ag^+ -Ionen nicht auf die Cl' -Ionen, sondern auf die besser adsorbierten Farbstoffanionen einwirken und es tritt ein Farbenumschlag ein (von rot zum bläulichrot).

Dieses Verfahren ist sehr pünktlich und bequem Jodid-Gehalt neben Chloride zu bestimmen.

Auf Grunde der Untersuchungen Burnsteins scheint es mir wahrscheinlich, dass die Hg^+ - und die Cl^- -Ionen, welche den feinverteilten Hg_2Cl_2 Niederschlag bilden, zur Fällungsanalyse nach der Fajans'schen Methode geeignet werden.

Als Mässlösung, habe ich eine $\frac{n}{10}$ KCl-Lösung gebraucht, welche in einen Mässkolben, mit genauerer Einwägung, aus p. a. KCl hergestellt wurde. Der Titer wurde nach Fajans, bei Gegenwart von Fluorescein, mit $\frac{n}{10}$ AgNO_3 Lösung eingestellt.

Die Titerflüssigkeit war eine $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, aus welcher ich den Hg^+ -Gehalt bestimmen wollte.

Als Indikator diente eine wässrige Lösung (conc 4 gr./1 Liter) des Alizarinsulfosaurén-Natriums.

Zur genau pipettierten KCl-Lösung gab ich 5—10 Tropfen Indikator und aus einer, auf $\frac{1}{20}$ ccm. eingeteilten Bürette lies ich die $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zufließen.

Der anfangs gelbliche Farbton der Lösung ging in gelblich-lila über, und beim Aequivalenzpunkt wurde er rot-lila.

Zur Kontrolle wurde der Hg^+ Gehalt der obigen $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung gravimetrisch, als Hg_2Cl_2 bestimmt.

I. Tabelle.

$\frac{n}{10}$ KCl cm^3	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung cm^3	Hg_2Cl_2 gr aus 20 cm^3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung
10	6.75	0.6930
20	13.55	
30	20.15	
		Hg_2Cl_2 gr aus 40 cm^3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung
		1.3904
		Hg^+ -Gehalt aus 20 cm^3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung gr (Mittelwert)
		0.5945
		0.5901

Wie es aus den Daten ersichtlich sind die Resultate gut übereinstimmend.

Die Farbumwandlung ist nicht zu scharf, aber nach einiger Übung ist sie leicht zu bemerken.

Die Titrationen sollen bei Tageslicht durchgeführt werden.

Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Á. v. Kiss meinen besten Dank dafür aus, dass er mir die Mittel seines Institutes zur Verfügung gestellt hat.

Szeged, Mai, 1928.

- Literatur: K. Fajans u. O. Hassel. Z. f. Elektrochemie
29 (1923) 495;
K. Fajans u. H. Wolff. Z. f. anorg. Ch. 137
(1924) 221;
R. Burstein. Z. f. anorg. Ch. 164 (1927) 1;
R. Burstein. Z. f. anorg. Ch. 168 (1928) 325;
J. Eggert. Lehrbuch d. phys. Chemie. (1926).
-