

Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse.

von E. A. Kocsis.

K. Jellinek und Mitarbeiter¹ berichteten als Erste über die sogenannte hydrolytische Fällungsmassanalyse. Das Prinzip dieses Verfahrens wurzelt in der Konzentrationsveränderung der Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionen, deren quantitativer Verlauf durch die Farbumschläge bestimmter Farbstoffindikatoren ganz genau beobachtet werden kann. Es kommen hier als Indikatoren Farbstoffe in Betracht, die die saure Reaktion der Bestimmung unterworfenen Salzlösung solange beständig zeigen, bis die Ausscheidung, bzw. Bildung des praktisch unlöslichen, oder schwer löslichen Reaktionsproduktes ihren Abschluss nimmt. Der Indikator soll nun die basische Reaktion der Messlösung zeigen.

Auf Grunde dieses Prinzips liessen sich die Lösungen von Mercurinitrat, Bleinitrat und Dinatriumhydrophosphat massanalytisch bestimmen.

Die Bestimmungen wurden mit einer 0,1 n-Mercurinitrat-, Bleinitrat- und Dinatriumhydrophosphat-Lösung durchführt. Als Indikatoren wurden 0,1 proz. wässrige Lösungen von Bromphenolblau und Methylrot (wasserlöslich, Natriumsalz, nach Thiel) angewendet. Die Massanalysen wurden bei Tageslicht unter Anwendung von 6—10 Tropfen Bromphenolblau-Lösung, bzw. 4—6 Tropfen Methylrot-Lösung durchführt.

Die Konzentration der Mercurinitrat-Lösung wurde nach der Methode von G. S. Jamieson² bestimmt, der Titer der

¹ Z. anorg. u. allg. Chem. **130**. (1923). 253 und 263.

² Amer. Journ. Science **33**. (1912). 349. W. Böttger, Neuere massanalytische Methoden 1935. S. 65. Verlag Ferdinand Enke Stuttgart.

Dinatriumphosphat-Lösung auf gravimetrischem Wege (Magnesiumpyrophosphat)³ gestellt; die Konzentration der Bleinitrat-Lösung wurde nach der massanalytischen Methode von R. Burstein⁴ ermittelt.

Bromphenolblau zeigt in Mercurinitrat-Lösung eine gelbe Farbe, die während der Titration in der Nähe des Äquivalenzpunktes einen grünlichen Stich bekommt, um scharf beim Äquivalenzpunkt ins intensiv Blaue zu übergehen. Derselbe Farbstoff färbt Dinatriumphosphat-Lösungen violettblau

Tabelle 1.

Messflüssigkeit Na_2HPO_4 -Lösung.	
Gemess. 0,1 n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in cm^3 .	Verbr. 0,1 n- Na_2HPO_4 -Lösung in cm^3 .
5	6,50
5	6,48
5	6,49
10	12,96
10	12,91
10	12,95
20	25,93
20	25,90
20	25,92

Bei der Fällungsmassanalyse verbrauchten 10 cm^3 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung 12,96 cm^3 0,1 n- Na_2HPO_4 -Lösung.

Tabelle 2.

Messflüssigkeit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.	
Gemess. 0,1 n- Na_2HPO_4 -Lösung in cm^3 .	Verbr. 0,1 n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in cm^3 .
5	4,26
5	4,20
5	4,24
10	8,42
10	8,44
10	8,46
20	16,92
20	16,88
20	16,90

Bei der Fällungsmassanalyse verbrauchten 10 cm^3 Na_2HPO_4 -Lösung 8,44 cm^3 0,1 n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

an. Dieser Farbton schlägt in der Nähe des Äquivalenzpunktes plötzlich ins Hellblaue um und verändert sich beim Äquivalenzpunkt ins Grünlichgelbe. All diese Farbenumschläge spielen sich in Lösung ab; der Niederschlag bleibt während der Massanalyse und nach Beendigung dieser vollkommen weiss, adsorbiert also den Farbstoff nicht.

³ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. II. 1923. S. 369. Franz Deuticke Leipzig und Wien.

⁴ Z. anorg. u. allg. Chem. 164. (1927). 219.

Methylrot färbt Bleinitrat-Lösungen orangerot an. Dieser Farbton schlägt nach der Zugabe der ersten Tropfen Dinatriumhydrophosphat-Lösung ins Violettrote um und geht beim Äquivalenzpunkt ins Hellorange gelbe über. Der Niederschlag bleibt bis zum Äquivalenzpunkt hellviolettrot angefärbt und wird beim Äquivalenzpunkt wiederum entfärbt. Die Entfärbung des Niederschlages zeigt also auch den Äquivalenzpunkt an. Die Farbe des Methylrots ist in Dinatriumhydrophosphat-Lösung gelb und

Tabelle 3.

Messflüssigkeit Na_2HPO_4 -
Lösung.

Gemess. 0,1 n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lö- sung in cm^3 .	Verbr. 0,1 n- Na_2HPO_4 -Lö- sung in cm^3 .
5	7,11
5	7,10
5	7,13
10	14,24
10	14,25
10	14,23
20	28,43
20	28,44
20	28,46

Bei der Fällungsmassanalyse
verbrauchten 10 cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -
Lösung 14,23 cm^3 0,1 n- Na_2HPO_4 -
Lösung.

Tabelle 4.

Messflüssigkeit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -
Lösung.

Gemess. 0,1 n- Na_2HPO_4 -Lö- sung in cm^3 .	Verbr. 0,1 n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lö- sung in cm^3 .
5	4,08
5	4,07
5	4,09
10	8,18
10	8,14
10	8,16
20	16,29
20	16,32
20	16,29

Bei der Fällungsmassanalyse
verbrauchten 10 cm^3 Na_2HPO_4 -
Lösung 8,15 cm^3 0,1 n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -
Lösung.⁵

wird in der Nähe des Äquivalenzpunktes fleischfarbig; scharf beim Äquivalenzpunkt schlägt dieser Farbton ins Violettrote um.

Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen zusammengefasst.

Wie aus den obenstehenden Versuchsdaten ersichtlich, liefert die Methode recht befriedigende Resultate. Bromphenol-

⁵ Dieselbe Massanalyse- jedoch in Gegenwart vom Bromphenolblau als Indicator- wurde schon früher mitgeteilt. E. A. Kocsis und L. Pollák. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szegediensis 4. (1934). 148.

blau bzw. Methylrot sind demzufolge als Indikatoren bei der hydrolytischen fällungsmassanalytischen Bestimmung von Mercuri-, Blei- und Phosphationen sehr geeignet. Es soll jedoch bemerkt werden, dass bei den in Tabelle 1 und 2 angeführten Massanalysen Methylrot als Indikator ungeeignet ist. Die Farbveränderung des Methylrots verläuft nämlich hier nicht plötzlich, sondern kontinuierlich, so dass beim Äquivalenzpunkt ein scharf ausgeprägter Farbumschlag nicht beobachtet werden konnte. Die Farbumschläge sind an der Oberfläche der titrierten Flüssigkeit besonders deutlich merkbar.

Herrn Professor A. v. Kiss spreche ich meinen Dank dafür aus, dass er mir die Mittel seines Institutes zur Verfügung gestellt hat.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1935.
