

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische
Chemie der Universität in Szeged
Direktor: Prof. A. v. Krss

Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. II. Bestimmung des Bariums

von E. A. Kocsis

Es ist bekannt, dass Ba-Ionen mittels Chromat-Ionen als hellgelbes, in Wasser praktisch unlösliches, Bariumchromat gefällt werden können.¹ Aus dieser Reaktion macht nicht nur die Gravimetrie Gebrauch, sie wurde durch L. Pollák² auch zur massanalytischen Bestimmung des Chromations herangezogen. Das Prinzip des durch L. Pollák ausgearbeiteten Verfahrens wurzelt in einer hydrolytischen Fällungsmassanalyse. Letzterer Typ der Massanalysen wurde zuerst von K. Jellinek und seinen Mitarbeitern³ bekanntgegeben. L. Pollák verwendete eine Bariumchlorid-Messlösung und Bromkresolpurpur als Indikator; obzwar der Farbenschlag recht scharf ausgeprägt ist, liefert die Methode doch um etwa 0.5 % zu hohe Resultate.

Da die oben besprochene Reaktion einen gut wägbaren Niederschlag liefert, so schien es mir recht naheliegend, die hydrolytische Fällungsmassanalyse des Ba-Ions durch Aufsuchen eines geeigneten Indikators ausarbeiten zu versuchen.

Vorversuche liessen darauf schliessen, dass bei dieser hydrolytischen Fällungsmassanalyse Bromthymolblau und Methylrot geeignete Indikatoren sind. Beide Farbstoffe werden in der Alkalimetrie und Acidimetrie,⁴ bei hydrolytischen Fällungsmassanalysen,⁵ weiterhin bei Massanalysen nach dem Prinzip von Fajans⁶ häufig als Indikatoren gebraucht.

¹ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. I. 1923. S. 82. Franz Deuticke Leipzig und Wien.

² L. Pollák; Dissertation, Szeged 1931.

³ K. Jellinek und Mitarbeiter; Z. anorg. allg. Chem. 130. (1923); 253. und 263.

⁴ J. M. Kolthoff; Die Massanalyse Bd. II. 1928. S. 113. Verlag Julius Springer Berlin.

⁵ E. A. Kocsis, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 4. (1935) 232.

⁶ Siehe 5. S. 236.

Zu den Massanalysen verwendete ich 0,1 n-Bariumchlorid- und Kaliumchromat-Lösungen. Die Titerstellung der Bariumchlorid-Lösung wurde auf gravimetrischen Wege (BaSO_4),⁷ die der Kaliumchromat-Lösung auf jodometrischem,⁸ Wege durchgeführt. Bei den Bestimmungen wurden 8—12 Tropfen der 0,04-prozent. alkoholisch-wässrigen (1:4) Bromthymolblau- (Dibromthymolsulfonphthalein p. a. Dr. Th. Schuchardt, G. m. b. H. Görlitz) Lösung, bzw. 4—6 Tropfen der 0,1-prozent. wässrigen Methylrot- (wasserlöslich, Natriumsalz nach Thiel, Merck's Indikatoren 6078) Lösung angewendet.

Die Bariumchlorid-Lösung nimmt in Gegenwart von Bromthymolblau während des Zuträufelns der Chromatlösung eine gelbe Farbe an. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird diese gelbe Farbe des Gemisches merklich verändert, um scharf beim Äquivalenzpunkt ins Hellgrüne zu übergehen.⁹

Methylrot färbt Bariumchlorid-Lösungen gelb an. Dieser Farbton wird jedoch sofort nach der Bildung des Bariumchromat-Niederschlages ins Ziegelrote umgeändert. Dieser Ziegelrote Farbton wird nach jedem neu eingeführten Tropfen der Kaliumchromat-Lösung auf einige Augenblicke ins Gelbe verändert, der ursprüngliche Farbton kehrt jedoch sehr rasch wiederum zurück. Dieses ständige Wechseln der Farbtöne dauert bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes, bei welchem dann die ziegelrote Färbung endgültig ins Gelbe übergeht. Der Niederschlag behält — unabhängig von den angewendeten Farbstoff — seinen ursprünglichen gelben Farbton; eine Adsorption des Farbstoffindikators ist daher nicht zu verzeichnen.

Im Sinne der Reaktionsgleichung entsprechen für 1 cm³ 0,1 n-Kaliumchromat-Lösung 0,00687 g Ba. Die Versuchsergebnisse sind mit den Resultaten der Kontrollbestimmungen zusammen in Tabelle I. angeführt. Die Massanalysen wurden bei Tageslicht ausgeführt.

⁷ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. II. 1923. S. 65.

⁸ Siehe 7. S. 573.

⁹ Die blaue Farbe des reinen Farbstoffes tritt hier naturgemäss nicht zum Vorschein. Man beobachtet die durch den gelben Niederschlag, die gelbe Chromatlösung und den blauen Farbstoff entstandene grüne Mischfarbe.

Tabelle 1.

Indikator	Gemess.	Verbr.	Gefunden	Bestimmt	Differenz
	BaCl ₂ -Lö- sung in cm ³	K ₂ CrO ₄ -Lö- sung in cm ³			
Bromthymolblau	5	4,48	0,03077	0,03072	+ 0,16
	5	4,47	0,03071	"	- 0,03
	5	4,48	0,03077	"	+ 0,16
	10	8,95	0,06148	0,06145	+ 0,04
	10	8,94	0,06142	"	- 0,04
	10	8,95	0,06148	"	+ 0,04
	20	17,87	0,1228	0,1229	- 0,08
	20	17,89	0,1229	"	± 0,00
	20	17,88	0,1228	"	- 0,08
Methylrot	5	4,46	0,03064	0,03072	- 0,26
	5	4,47	0,03071	"	- 0,03
	5	4,48	0,03077	"	+ 0,16
	10	8,94	0,06142	0,06145	- 0,04
	10	8,92	0,06128	"	- 0,27
	10	8,95	0,06148	"	+ 0,04
	20	17,87	0,1228	0,1229	- 0,08
	20	17,86	0,1227	"	- 0,16
	20	17,88	0,1228	"	- 0,08

Wie aus den Versuchsdaten ersichtlich, stimmen die Resultate nicht nur untereinander, sondern auch mit den Resultaten der Kontrollbestimmungen recht gut überein. Die Methode ist demnach recht brauchbar und kann ihrer schnellen Durchführbarkeit wegen der gravimetrischen Methode unbedingt vorgezogen werden.

Was nun die Anwendbarkeit der zwei Indikatoren anbelangt, so möchte ich bemerken, dass sich Bromthymolblau etwas besser eignete. Schon ist der Farbenumschlag schärfer ausgeprägt, als bei Anwendung von Methylrot, da bei letzterem der Umschlag ins Gelbe etwas langsamer einsetzt und der Endpunkt einigermaßen schwerer festgestellt werden kann. Weiterhin dauert beim Methylrot aus oben ersichtlichem Grunde das Titrieren etwas länger, obzwar dieser Umstand die Genauigkeit keinesfalls gefährdet.

Bis zu 15 cm³ 0,1 n-Bariumchlorid-Lösung ist die Indikation sehr gut. In 20 cm³ Bariumchlorid-Lösung erzeugt Bromthymolblau schon eine grünlichbraune Farbe, die zwar im Laufe des Titrierens gelb wird, den grünlichen Stich dennoch bei-

behält. Dieser sehr schwach grüne Stich schlägt dann beim Äquivalenzpunkt in die früher erwähnte Farbe um. Beim Methylrot wird im selben Fall die Bariumchlorid-Lösung orangefarben angefärbt und im Laufe des Titrierens wird diese Farbe dunkler. Diese Farbenänderungen beeinflussen die Genauigkeit der Bestimmungen nicht, sie fordern bloss ein vorsichtigeres Titrieren. Die Farbenverschiebungen sind wahrscheinlich auf die spezifische Wirkung der grösseren Menge von Ba-Ionen zurückzuführen.

Die Bestimmung der Chromat-Ionen mittels einer Bariumchlorid-Lösung in Anwesenheit der genannten Farbstoffe war nicht möglich. Der Umschlag beim Bromthymolblau vom Grünen ins Gelbe, beim Methylrot vom Gelben ins Ziegelrote erfolgt nämlich stufenweise, eine scharfe Beobachtung des Äquivalenzpunktes ist somit ausgeschlossen.

Zur Feststellung dessen, ob die Anwesenheit von Ca-Ionen die Farbumschläge beeinflusst, habe ich besondere Versuche angestellt. Zu diesem Zwecke habe ich eine 0,1 n-Calziumchlorid-Lösung verwendet. Die Versuche zeigten, dass die Genauigkeit der Bestimmungen auch durch Anwesenheit eines vierfachen Überschusses an Ca-Ionen nicht gefährdet wird, das heisst der Farbumschlag des Farbstoffes tritt ebenso scharf und plötzlich ein, wie beim Titrieren einer Ca-freien Bariumchlorid-Lösung. Die Methode kann demnach auch in Gegenwart von Ca-Ionen zur Bestimmung des Bariumgehaltes verwendet werden.

*

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