

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A. G.,  
Marl (Krs. Recklinghausen)

## Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthylthiocarbaminat

VII. Mitteilung

Die Einstellung der Carbatmaßlösungen mit Silbernitrat\*

Von

R. WICKBOLD

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

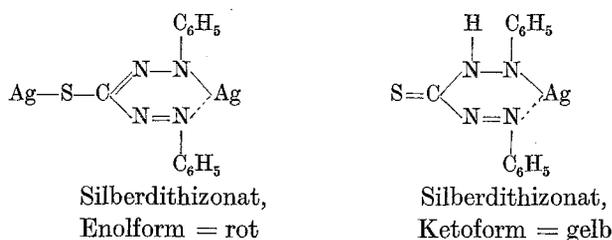
In den vorausgegangenen Mitteilungen wurden unter anderem zwei Titrationsverfahren beschrieben, bei denen das Diäthylthiocarbaminat (Carbat) direkt als Maßlösung dient. So läßt sich das Quecksilber<sup>1</sup> titrieren, wobei der Endpunkt durch die Bildung des intensiv gelben Kupfercarbats indiziert wird. Bei der Titration des Bleis<sup>2</sup> wird das Dithizon als Indicator herangezogen. Die letztgenannte Arbeitsweise läßt sich grundsätzlich auch auf das Silber übertragen, das bekanntlich ebenfalls zu den mit Dithizon reagierenden Metallen zählt. Man erhält so eine sehr exakte Methode, deren Vorzüge insbesondere bei der Bestimmung kleiner Silbermengen bis herab zu 0,1 mg Ag zutage treten.

Wir möchten die Bedeutung des neuen Verfahrens aber vor allem darin sehen, daß man mit ihm eine bequeme Möglichkeit erhält, die nur wenig beständigen Carbatmaßlösungen schnell und zuverlässig auf ihren jeweiligen Titer zu kontrollieren.

Zunächst sei kurz auf die Grundlagen der Titration eingegangen. Im  $p_H$ -Bereich 5—6 ist die Bildung des Silbercarbats gegenüber dem Silberdithizonat so sehr bevorzugt, daß das Carbat dem Silberdithizonat das Metall zu entziehen vermag. Der Übergang Silberdithizonat  $\rightarrow$  freies Dithizon ist durch einen Farbwechsel von Gelb nach Grün gekennzeichnet, der besonders deutlich wird, wenn man der wäßrigen Lösung Chloroform zusetzt, in dem Silberdithizonat und freies Dithizon mit den angegebenen Farben gut löslich sind. Damit ist die Funktion des Dithizons als Indicator bei der Titration von Silbersalzlösung mit wäßriger Carbatlösung und die Form der Anwendung, nämlich in Chloroform gelöst, gegeben. Man titriert demnach eine auf  $p_H$  5—6 gestellte Silberlösung nach Zugabe von einigen Millilitern einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in Chloroform unter kräftigem Umschwenken mit wäßriger Carbatmaßlösung.

\* VI. Mitteilung: diese Z. **153**, 21 (1956).

Dabei beobachtet man zunächst eine intensiv rote Färbung der Chloroformphase, die sich beim Umschwenken dem ganzen Kolbeninhalt mitteilt. Mit fortschreitender Titration wandelt sich die rote Farbe allmählich in ein reines Gelb, das schließlich im Äquivalenzpunkt scharf in Grün umschlägt. Die Deutung dieses Farbwechsels ist einfach: In der Ausgangslösung liegt das Silber gegenüber dem Dithizon im großen Überschuß vor, so daß sich zunächst die metallreichere Enolform des Silberdithizonates bildet, die eine rote Farbe besitzt. Mit fortschreitender Verarmung der Lösung an Silber-Ionen durch die Carbatfällung bildet sich die Ketoform des Silberdithizonats, die gelb gefärbt ist.



In der Nähe des Äquivalenzpunktes ist die Lösung rein gelb, es liegt nur die Ketoform des Dithizons vor. Dieser wird im Äquivalenzpunkt das Silber ganz entzogen, so daß die grüne Farbe des freien Dithizons auftritt. Der Umschlag von Gelb auf rein Grün ist bei richtiger Dosierung des Dithizons äußerst scharf zu erkennen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes darf nicht zu schnell titriert werden, da sich die Reaktion zwischen zwei flüssigen Phasen vollziehen muß.

Für die Anwendung dieser Titration auf die Titerstellung der Carbatmaßlösung war maßgebend, daß in einem analytischen Laboratorium eingestellte 0,1 n Silbernitratlösung wohl stets vorhanden ist. Da wir vorwiegend 0,01—0,001 n Carbatlösung zu kontrollieren haben, wählten wir das gravimetrische Abmessen der Silbernitratlösung. Man gewinnt damit den Vorteil, daß man ohne Zwischenverdünnungen arbeiten kann, wodurch eine wesentliche Fehlerquelle entfällt. Man wägt die 0,1 n Silbernitratlösung mittels Wägebipette ab. Die vorgelegten Milliliter 0,1 n Lösung erhält man, indem man die Einwaage durch die Dichte teilt. Die Dichte  $d_{20/4}$  wurde von uns mit 1,0099 festgestellt. Ein Gramm einer exakt 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung enthält demnach 0,09905 Milliäquivalente Silber. Dieser Wert ist bei Silbernitratlösungen, die nicht exakt 0,1 n sind, mit deren Faktor zu multiplizieren.

Die Eignung der beschriebenen Silbertitration zur Einstellung von Carbatmaßlösungen geht aus den Angaben der Tab. I (S. 26) hervor. Die genaue Arbeitsvorschrift findet sich im Anhang.

Tabelle 1. Die Einstellung von Carbatmaßlösungen mit vorgelegter Silbernitratlösung  
Einwaagelösung: 0,1 n AgNO<sub>3</sub> mit Faktor 1,003; 1 g enthält 0,09931 mval

Nr.	Einwaage g	ml Carbatlösung titriert	Faktor	Mittel	% Abweichung vom Mittel
a) Einstellung einer etwa 0,001 n Carbatlösung					
1	0,1350	17,05	0,7863	0,7869	— 0,08
2	0,2709	34,13	0,7883		+ 0,18
3	0,4492	56,75	0,7861		— 0,10
b) Einstellung einer etwa 0,01 n Carbatlösung					
4	0,4502	5,51	0,8114	0,8110	+ 0,05
5	1,1869	14,51	0,8122		+ 0,15
6	2,3834	29,22	0,8101		— 0,11
7	3,6214	44,39	0,8102		— 0,10
c) Einstellung einer etwa 0,1 n Carbatlösung					
8	5,0829	5,90	0,8556	0,8547	+ 0,09
9	12,5841	14,63	0,8542		— 0,06
10	20,6310	23,98	0,8544		— 0,04

### Arbeitsvorschrift

#### 1. Benötigte Reagentien.

- Silbernitratlösung, 0,1 n.
- Pufferlösung pH 5. 136 g CH<sub>3</sub>COONa · 3 H<sub>2</sub>O und 26 g Eisessig p.a. in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.
- Indicatorlösung. 5 mg Dithizon in einem Liter Chloroform p.a. gelöst.
- Chloroform p.a.

#### 2. Ausführung der Bestimmung.

Vorbemerkung:

Einzustellende Carbatlösung	Geeignete Einwaagen an 0,1 n AgNO <sub>3</sub>
0,001 n	0,2— 0,4 g
0,01 n	2 — 4 g
0,1 n	20 — 40 g

Die Silbernitratlösung wird mittels Wägebipette eingewogen. Man gibt die Einwaage in einen 500 ml-Weithalskolben. Die Form und Größe des Kolbens wird durch das notwendige kräftige Umschwenken beim Titrieren bestimmt. Man fügt zur Einwaage

10 ml Pufferlösung und ergänzt das Gesamtvolumen mit dest. Wasser auf etwa 100 ml. Darauf fügt man 5 ml Indicatorlösung — bei Einstellung einer 0,001 n Carbatlösung nur 2 ml — und 10 ml Chloroform zu.

Die Titration mit der einzustellenden Carbatlösung wird unter kräftigem Umschwenken durchgeführt. Die Farbe der Chloroformphase teilt sich dabei der gesamten Lösung mit. Man beobachtet mit dem Fortschreiten der Titration eine leuchtend rote Farbe, die mehr und mehr in Gelb übergeht. Im Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe scharf von Gelb nach Grün um. Es wird auf reines Grün titriert. Bei Verwendung von 0,1 n Carbatlösungen beobachtet man beim letzten Milliliter vor dem Äquivalenzpunkt ein noch ungeklärtes Gelieren des gesamten Kolbeninhaltes, das im Äquivalenzpunkt wieder verschwindet. Bei den dünneren Maßlösungen wird diese Erscheinung nicht beobachtet.

### 3. Berechnung.

Als Grundlage der Berechnung dient, daß 1 g einer exakt 0,1 n AgNO<sub>3</sub>-Lösung 0,09905 Milliäquivalente (mval) Ag enthält. Hat die Silbernitratlösung einen von 1 abweichenden Faktor, so ist mit diesem zu multiplizieren. Die Anzahl der Milliäquivalente einer Einwaage berechnet man demnach wie folgt:

Gramm Einwaage  $\times$  0,09905  $\times$  Faktor der AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Diesen Ausdruck teilt man durch die Zahl der hierauf titrierten Milliliter und multipliziert mit 1000 für 0,001 n, mit 100 für 0,01 n bzw. mit 10 für 0,1 n Carbatlösung. Damit wird der Faktor für die betreffende Carbatlösung erhalten:

$$F = \frac{\text{g Einwaage} \times 0,09905 \times \text{Faktor der AgNO}_3\text{-Lösung} \times a}{\text{ml Verbrauch}}$$

$$\begin{aligned} \text{wobei } a &= 1000 \text{ für } 0,001 \text{ n} \\ &= 100 \text{ für } 0,01 \text{ n} \\ &= 10 \text{ für } 0,1 \text{ n Lösungen ist.} \end{aligned}$$

### Zusammenfassung

Die direkte Titration des Silbers mit Diäthylthiocarbaminat, die analog der schon früher mitgeteilten Bleibestimmung verläuft, wird zur Kontrolle der nicht titerbeständigen Carbatmaßlösungen herangezogen. Auf die exakte Bestimmung kleiner Silbermengen, die die Carbattitration ermöglicht, wird hingewiesen.

### Literatur

<sup>1</sup> WICKBOLD, R.: diese Z. **152**, 262 (1956). — <sup>2</sup> WICKBOLD, R.: diese Z. **152**, 266 (1956).

Dr. R. WICKBOLD, Chemische Werke Hüls A. G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Aus dem Laboratorium der Chlorat-Chemie, GmbH., Innsbruck

## Die titanometrische Bestimmung von Chlorat

Von

ROBERT WEINER

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Die analytische Bestimmung des Chlorats geschieht im allgemeinen durch Reduktion zu Chlorid, wobei entweder der Verbrauch an Reduktionsmittel oder aber das entstehende Chlor-Ion bestimmt wird. Dies ist nur dann möglich, wenn nicht von vornherein Chlor-Ionen in der zu bestimmenden Substanz enthalten und auch keine anderen reduzierbaren Chlorverbindungen vorhanden sind. Meist erfolgt die Bestimmung des Chlorats durch Ermittlung des Verbrauches an Reduktionsmittel. Als solche kommen hierbei in Frage: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, naszierender Wasserstoff, Hydroxylamin, Hydrazin, organische Substanzen. Im Falle der Reduktion mit Halogen-Ionen werden diese zu freiem Halogen