

Dies ist die Online-Ergänzung zum Beitrag „Mohr ohne Chromat“ (*Nachr. Chem.* 2024, 1, 24)

Versuch 1 Fällungstiteration mit Molybdat als Indikator

Geräte:

Magnetrührer, Stativ, Klammer, Muffe, Bürette, Trichter, Becherglas und Rührfisch.

Durchführung:

Natriumchloridlösung (5 mL; 0,1 M) wird mit Natriummolybdatlösung (10 mL; 0,1 M) versetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit Silbernitratlösung (0,1 M) titriert, bis die entstehende gelbe Färbung bestehen bleibt. Es erfolgt zuerst eine Schnelltitration, um das ungefähre Volumen zu bestimmen. Danach wird Silbernitratlösung zügig bis kurz vor das vorherig bestimmte Volumen zugegeben und langsam bis zum Farbumschlag titriert. Diese Feintitration wird dreimal wiederholt. Der Mittelwert dieser drei Titrationsen wird als Ergebnis verwendet.

Wird eine chloridhaltige Lösung mit Natriummolybdatlösung versetzt und mit Silbernitrat titriert fällt bei Zugabe von Silbernitrat ein weißer Niederschlag aus. Kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes bildet sich eine leichte Gelbfärbung, diese entfärbt sich jedoch nach kurzer Zeit. Nach ausreichender Zugabe von Silbernitratlösung löst sich die Gelbfärbung nicht mehr auf und der Äquivalenzpunkt ist erreicht. Gibt man weiter Silbernitrat zu, entsteht eine gelbe Färbung.

Bei dem weißen Niederschlag handelt es sich um Silberchlorid.



Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn gleich viele Silberionen der Probelösung zugegeben wurden wie Chloridionen in der Lösung vorhanden sind. Bereits vor Erreichen des Äquivalenzpunktes entsteht an der Stelle, wo Silbernitratlösung auf die Natriumchloridlösung trifft, lokal eine Gelbfärbung durch Silbermolybdat. Das Löslichkeitsprodukt von Silbermolybdat wird dort überschritten und deutet einen nahenden Äquivalenzpunkt an. Bei weiterer Durchmischung löst sich der gelbe Niederschlag jedoch wieder auf. Am Äquivalenzpunkt kommt es zu einer vollständigen Gelbfärbung der Lösung, durch das gebildete gelbe Silbermolybdat. Die Chloridionenkonzentration am Äquivalenzpunkt kann wie folgt berechnet werden.

$$\begin{aligned} n(\text{AgNO}_3) &= n(\text{Cl}^-) \\ c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) &= n(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (8)$$

Die Titration kann in einem pH-Bereich von 8-12 erfolgen. Natriummolybdat reagiert beim Lösen basisch und sorgt nach Zugabe bereits für einen leicht erhöhten pH-Wert. Bei einem pH-Wert unter 8 kann kein Farbumschlag beobachtet werden. Bei einem zu hohen pH-Wert ab 12 fällt braunes Silberhydroxid aus und die Lösung färbt sich direkt nach Zugabe von Silbernitratlösung braun. Hinweis: Die Konzentration der Natriumchloridlösung kann im

Bereich von 0,1 bis 1 M variiert werden, um beispielsweise in einem Praktikum unterschiedliche Messwerte zu erhalten.

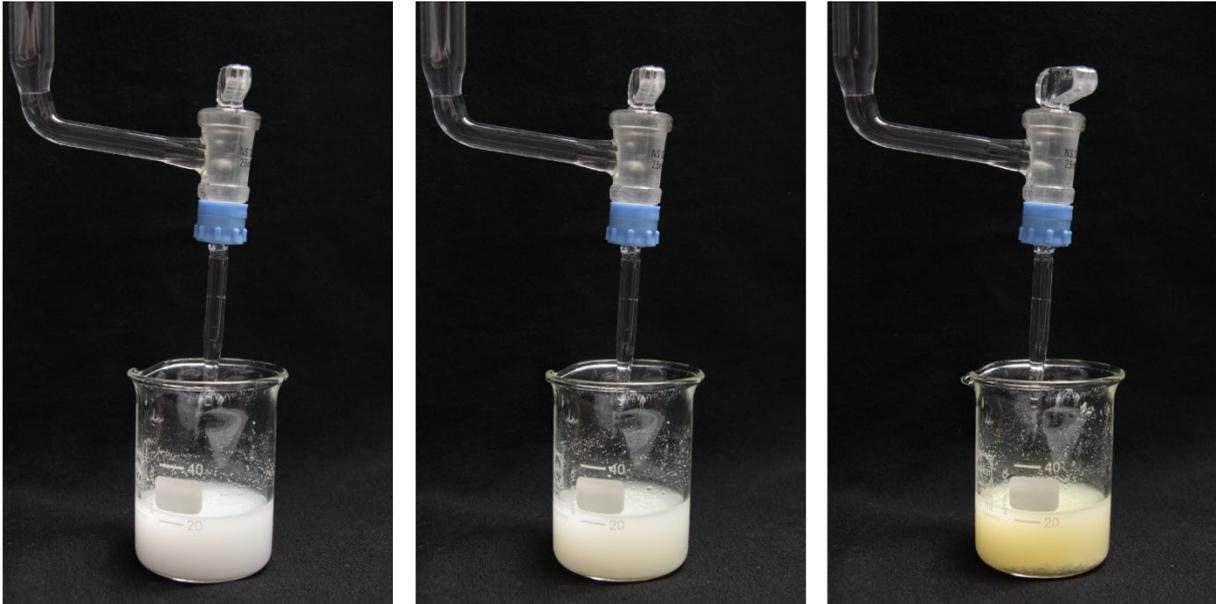


Abbildung 2: Die Abbildungen zeigen die Farbe des Indikators Molybat 1 mL vor dem Äquivalenzpunkt, am Äquivalenzpunkt und 1 mL nach dem Äquivalenzpunkt (v.l.n.r.).

Alternativ: Phosphat als Indikator

Natriumphosphat Dodecahydrat ist eine günstige Chemikalie und in der für die Titrations ausreichenden Reinheit von 98 % erhältlich. Es bestehen keine Bedenken hinsichtlich der Verwendbarkeit an Schulen in Deutschland, direkter Kontakt mit dem Feststoff sollte aufgrund der reizenden Wirkung dennoch vermieden werden. In der eingesetzten Verdünnung besteht jedoch keine Gefahr. Natriumphosphat löst sich leicht in Wasser (bis zu 285 gL^{-1})¹³⁾ und bildet eine farblose Lösung.

Bei Zugabe von Silbernitratlösung zu einer Natriumphosphatlösung fällt gelbes Silberphosphat aus:



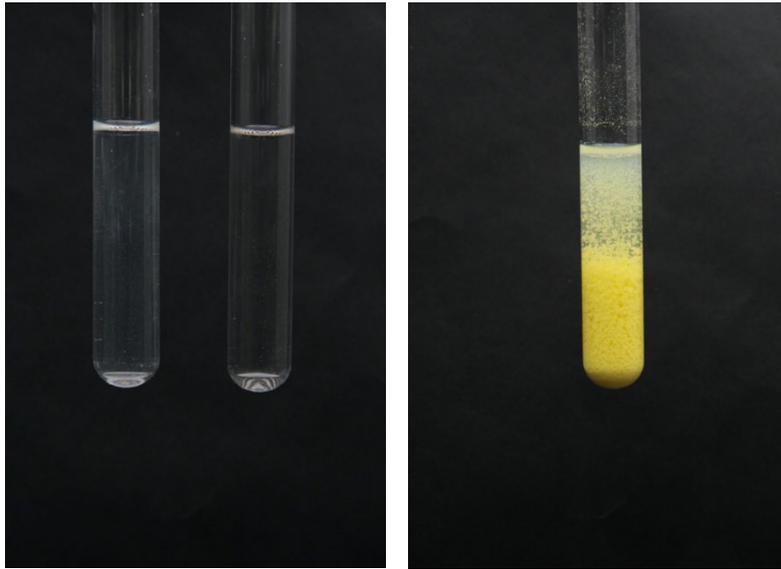


Abbildung 3: Farblose Natriumphosphatlösung (links), farblose Silbernitratlösung (mitte) und gelbe Silberphosphatlösung (rechts).

Versuch 2: Fällungstiteration mit Phosphat als Indikator

Durchführung:

Natriumchloridlösung (5 mL; 0,1 M) wird mit Natriumphosphatlösung (10 mL; 0,1 M) versetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit Silbernitratlösung (0,1 M) titriert, bis die entstehende gelbe Färbung bestehen bleibt. Es erfolgt zuerst eine Schnelltitration, um das ungefähre Volumen zu bestimmen. Danach wird Silbernitratlösung zügig bis kurz vor das vorherig bestimmte Volumen zugegeben und langsam bis zum Farbumschlag titriert. Diese Feintitration wird dreimal wiederholt. Der Mittelwert dieser drei Titrationsen wird als Ergebnis verwendet.

Analog zum vorherigen Versuch wird eine chloridhaltige Lösung mit Natriumphosphatlösung versetzt und mit Silbernitratlösung titriert. Bei Zugabe von Silbernitrat zur Lösung bildet sich Silberchlorid als weißer Niederschlag. Kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes bildet sich eine Gelbfärbung, diese entfärbt sich nach kurzer Zeit. Am Äquivalenzpunkt löst sich die Gelbfärbung nicht mehr auf. Gibt man weiter Silbernitrat zu, entsteht eine sattgelbe Färbung. Ähnlich zum Ansatz mit Molybdat sind lokale Gelbfärbungen kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zu erkennen.

Am Äquivalenzpunkt kommt es, durch das gebildete gelbe Silberphosphat, zu einer vollständigen Gelbfärbung der Lösung. Die Chloridionenkonzentration kann mit Gleichung 8 bestimmt werden. Der Versuch gelingt in einem pH-Bereich der titrierten Lösung zwischen 6 bis 12 und ist somit größer als der Bereich von Kaliumchromat (6,5-10,5) und Molybat (8-12).⁷⁾

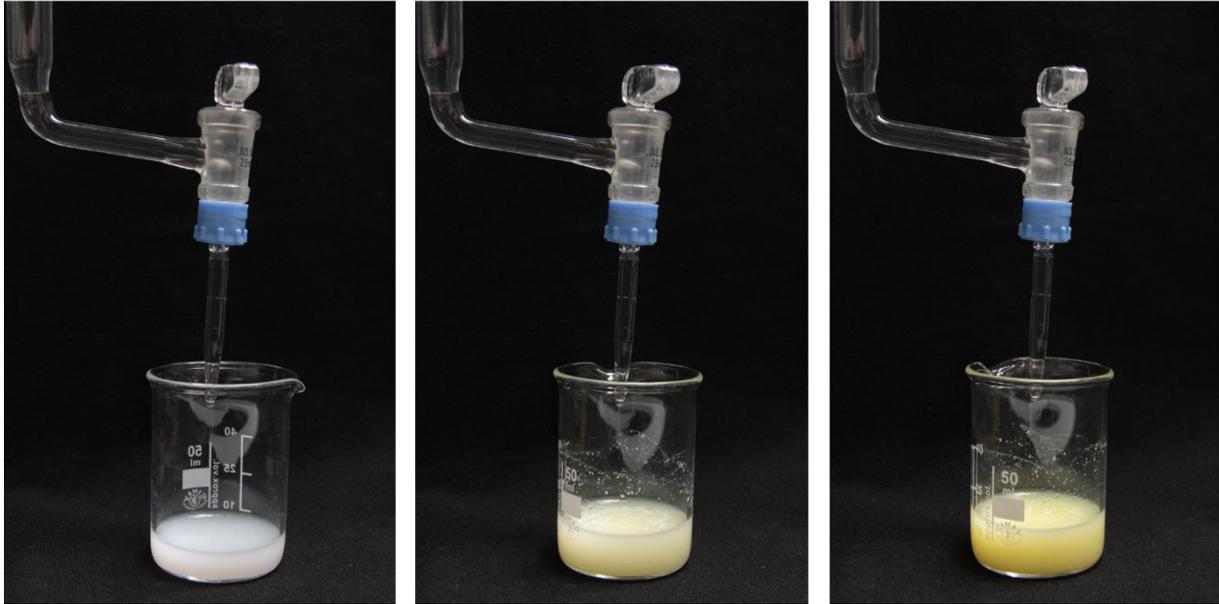


Abbildung 4: Die Farbe der Lösung im Verlauf der Titration mit Natriumphosphat. Die Abbildung zeigt die Farbe 1 mL vor dem Äquivalenzpunkt, am Äquivalenzpunkt und 1 mL nach dem Äquivalenzpunkt (v.l.n.r.).