

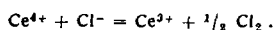
Bestimmung von Chlorid und Bromid in Halogenid-Gemischen

Von Prof. Dr. C. MAHR und Dr. H. OTTERBEIN*)

Chemisches Institut der Universität Marburg, Anorganische Abteilung

Es wird ein einfaches und rasches, auf der Oxydation mit Cer(IV)-sulfat beruhendes Verfahren beschrieben, welches die gleichzeitige potentiometrische Bestimmung von Chlorid und Bromid in Gemischen mit Jodid, Cyanid und Thiocyanat ermöglicht.

Die besten Methoden zur quantitativen Trennung der Halogene beruhen auf den Unterschieden im Redox-Potential dieser Elemente. Dabei bereitet jedoch die befriedigende Trennung von Chlorid und Bromid einige Schwierigkeiten, da die Normalpotentiale dieser Elemente relativ nahe beieinander liegen. Wie die Verfasser fanden¹⁾, kann das für die selektive Oxydation von Bromid bisher meist verwendete Chromat vorteilhaft durch Cer(IV)-sulfat ersetzt werden. Durch Zugabe von Cer(IV)-salz und Durchleiten von Wasserdampf wird aus sauren Chlorid/Bromid-Lösungen in kurzer Zeit das Brom praktisch vollständig vertrieben, während das Chlorid nicht oxydativ angegriffen wird. Diese Möglichkeit beruht einerseits auf der Herabsetzung des hohen Oxydationspotentials des Cer(IV)-salzes durch Sulfatokomplex-Bildung, andererseits auf dem sehr langsamen Ablauf der nicht katalysierten Reaktion

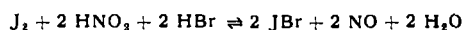


Bei hoher Säurekonzentration verläuft auch die Chlorid-Oxydation mit merklicher Geschwindigkeit, andererseits wird bei zu geringem Säurezusatz das Brom nicht rasch genug entbunden. Da überdies in dem Maße, wie die Lösung an Bromid verarmt, das Potential des Systems $\text{Br}_2/2 \text{Br}^-$ sich dem des vorliegenden $\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^-$ -Systems nähert, ist die von den Verfassern veröffentlichte Arbeitsweise zur Bestimmung des Chlorids in beliebigen Halogenid-Gemischen darauf abgestellt, das Bromid zwar weitgehend, aber nicht unter allen Umständen vollständig zu vertreiben. Durch potentiometrische Titration des Chlorids kann ein etwa verbliebener geringer Bromid-Rest als erster Potentialsprung erkannt und vom Gesamtverbrauch an Silbernitrat abgezogen werden. Die bei der potentiometrischen Titration von Chlorid und Bromid nebeneinander auftretenden Fehler sind bei Anwesenheit von Cer(III)-Ionen stark verringert. Hierüber sind Untersuchungen im Gang, über die später berichtet werden soll.

Zugleich mit der Vertreibung des Bromids findet beim Kochen mit Cer(IV)-sulfat auch eine Oxydation von Thiocyanat und Sulfid statt, so daß Chlorid auch neben diesen Ionen bestimmt werden kann. Ist außer Bromid auch Jodid vorhanden, so ist es nicht möglich, das Jod zusammen mit dem Brom durch Oxydation mit Cer(IV) zu vertreiben, weil das Jod teilweise bis zum Jodat weiteroxydiert wird. Dadurch tritt bei der vor der Titration notwendigen Reduktion des überschüssigen Cer(IV)-salzes eine störende Jod-Ausscheidung auf. Das Jod muß daher vor dem Cersulfat-Zusatz mit Nitrit vollständig vertrieben werden. Auch bei Gegenwart von Cyanid tritt eine Störung ein: Es bildet sich Chlorcyan, das sich ebenfalls mit Wasserdampf verflüchtigt und zu Chlorid-Verlusten Anlaß gibt. Cyanid muß daher durch schwaches

Ansäuern und Wasserdampfdestillation als Blausäure verflüchtigt werden, bevor man das Oxydationsmittel zugibt. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn die Chlorid-Lösung Thiocyanat und zugleich Bromid oder Jodid enthält. Bei dieser Kombination treten bei der Oxydation mit Cer(IV)-sulfat ebenfalls erhebliche Chlor-Verluste auf. Abgesehen von diesen Störungen ist das Cer(IV)-Verfahren aber beim Vorliegen zahlreicher anderer Anionen und Kationen anwendbar, es läßt sich rasch ausführen und ist gegen kleine Abweichungen in der Arbeitsweise unempfindlich. Diese großen Vorteile legten Versuche nahe, mit der bisher allein ausgearbeiteten Chlorid-Bestimmung auch eine quantitative Erfassung des Bromids zu verbinden und das Verfahren soweit auszubauen, daß diese beiden Elemente in weitem Konzentrationsbereich auch neben gleichzeitig anwesendem Jodid, Cyanid und Thiocyanat quantitativ bestimmt werden könnten.

Die Erfahrungen, die bei der alleinigen Bestimmung des Chlorids in Gemischen mit andern Halogeniden gemacht wurden, konnten nicht ohne weiteres auf die gleichzeitige Bestimmung von Chlorid und Bromid übertragen werden. Will man in Lösungen, die Chlorid, Bromid und Jodid enthalten, neben dem Chlor auch das Brom bestimmen, dann darf das Jod nicht, wie es in der bisherigen Vorschrift beschrieben ist, durch Oxydation mit Nitrit entfernt werden, weil sich bei dieser Arbeitsweise größere Mengen Brom gemäß der Gleichung



als Jodbromid verflüchtigen. Man umgeht jedoch diese Schwierigkeit, wenn man die Oxydation mit Nitrit in Gegenwart eines Cyanid-Überschusses vornimmt. Es bildet sich dann statt des Jodbromids quantitativ das Jodcyan, wodurch ein Verlust an Brom verhindert wird. Nach der Zerstörung des überschüssigen Nitrits mit Amidosulfonsäure können Cyanid als Blausäure und Jodcyan durch Wasserdampfdestillation entfernt werden, die Trennung von Bromid und Chlorid folgt anschließend in der schon beschriebenen Weise.

Ebenso war noch eine Arbeitsweise aufzufinden, um die Chlor- und Brom-Verluste zu vermeiden, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromid und Thiocyanat auftreten. Versuche, das Thiocyanat als Nickel-pyridin-rhodanid auszufällen, das Rhodan mit salpetriger Säure zu oxydieren oder mit Zink und Schwefelsäure reduktiv zu eliminieren verliefen unbefriedigend. Sehr gut läßt sich jedoch das Thiocyanat durch alkalisches Wasserstoffperoxyd zerstören, ohne daß Chlor und Brom angegriffen werden²⁾. Interessant ist dabei, daß die Oxydation des Rhodanids mit alkalischem Perhydrol, die nach den Literaturangaben längeres Kochen erfordern soll, in Halogenid-Gegenwart schon bei gelindem Erwärmen stürmisch verläuft

*) Dissertat. H. Otterbein, Marburg 1954.

1) C. Mahr u. H. Otterbein, Z. analyt. Chem. 140, 261 [1953].

2) F. Schuster, Z. anorgan. Chem. 186, 253 [1930].

und nach kurzer Zeit beendet ist. Hierdurch ist eine Möglichkeit gegeben, in Lösungen, die nur Rhodanid neben Chlorid oder Bromid enthalten, diese Elemente rasch und genau zu bestimmen.

Auch die Bromid-Oxydation durch Cer(IV)-sulfat ist katalytisch beeinflussbar. Im vorliegenden Fall ist besonders die Wirkung der Chlor-Ionen interessant. Während aus reinen Bromid-Lösungen das Brom nur recht langsam durch Kochen mit Cer(IV)-sulfat vertrieben wird, verläuft die Oxydation bei Anwesenheit von Chlorid bedeutend rascher.

Zu einer Chlorid- und Bromid-Bestimmung verwendet man den bereits beschriebenen kleinen Destillationsapparat¹⁾, der zusätzlich mit einem kleinen Schliffkühler versehen ist (Bild 1). Für die potentiometrische Titration der

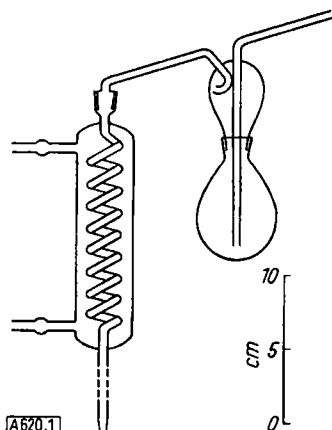


Bild 1

Halogenide diene wieder eine Anordnung aus einer Feinsilber-Indikatorelektrode in der Lösung und einer Feinsilber-Vergleichselektrode in der zu einer Kapillare ausgezogenen Spitze der Halbmikrobürette. Als Rührer verwendeten wir einen sorgfältig geerdeten Magnetrührer; die Potentiale wurden mit dem Radiometer gemessen, die Äquivalenzpunkte nach dem *Hahnschen* Verfahren der zweiten Differenzbildung²⁾ berechnet. Titriert wurde meist mit 0,1 n oder 0,05 n Silbernitrat-Lösungen.

Arbeitsvorschrift

I. Bestimmung von Chlorid und Bromid in Cl^-/Br^- -Gemischen

Die neutrale oder schwach alkalische Lösung, die nicht mehr als etwa 30 mg Chlor und 100 mg Gesamthalogen enthalten soll, wird in der Wasserdampfapparatur mit soviel 30proz. Schwefelsäure versetzt, daß sie mindestens 1 n und höchstens 2,5 n an freier Säure ist. Das Volumen der Lösung soll jetzt nicht mehr als 30 ml betragen, ggf. muß vor dem Ansäuern die alkalische Lösung in der Apparatur eingengt werden. Liegt viel Chlorid neben wenig Bromid (Verhältnis $> 15:1$) vor, so fügt man eine Spatelspitze $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ zu. Sodann gibt man für je 35 mg anwesendes Bromid etwa 0,2–0,3 g festes, analysenreines $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in die Lösung. Die Spitze des Kühlers läßt man in ein Gemisch aus 10 ml 3proz. H_2O_2 und 10 ml 5proz. Natronlauge eintauchen und leitet durch den Kolbeninhalt 5–7 min einen kräftigen Wasserdampfstrom. Zeigt das Verschwinden der gelben Farbe während der Destillation den völligen Verbrauch des Oxydationsmittels an, so ist erneut Cer(IV)-sulfat zuzugeben. Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln muß von vornherein die Menge des Oxydationsmittels erhöht werden. Nach Beendigung der Destillation säuert man die vorgelegte alkalische Wasserstoffperoxyd-Lösung an und bestimmt in ihr das Bromid potentiometrisch mit Silbernitrat-Lösung. Man kann jedoch bei der Destillation auch neutrale Kaliumjodid-Lösung vorlegen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat ti-

trieren, oder man verwendet zur Absorption des Broms eine Wasserstoffperoxyd-Lösung, die eine gemessene Menge Natronlauge enthält, deren nicht verbrauchten Anteil man zurücktitriert.

Zur Chlor-Bestimmung kühlt man nach der Destillation die im Kölbchen verbliebene Lösung ab, fügt 2 ml 60proz. Schwefelsäure und tropfenweise die zur Reduktion des noch vorhandenen Cer(IV)-salzes nötige Menge Wasserperoxyd zu. Die in das zur potentiometrischen Bestimmung vorbereitete Titriergefäß übergespülte Lösung wird mit Silbernitrat titriert, wobei zu Beginn der Bestimmung auf einen Potentialsprung zu achten ist, der dann auftritt, wenn noch eine kleine Menge Bromid vorhanden ist. Ist der erste Potentialsprung überschritten oder fehlt dieser, so fügt man 20–40 ml Chlor-freies Aceton hinzu und titriert bis zum Chlorid-Sprung.

In Lösungen, die mehr als die 25fache Menge Chlorid gegenüber Bromid enthalten, kann man durch die Destillation nur die Bromid-Menge genau bestimmen. Man legt eine alkalische Wasserstoffperoxyd-Lösung vor und destilliert nach der gegebenen Vorschrift. Die Vorlage enthält dann alles Bromid, aber auch eine gewisse Menge Chlorid. Man gibt die Lösung wieder in die Wasserdampf-Destillationsapparatur, versetzt mit einigen Tropfen Nickelnitrat-Lösung, erhitzt zum Sieden und engt ein, indem man Luft hindurchsaugt. Durch das Kochen mit Nickelhydroxyd wird das Wasserstoffperoxyd vollständig zerstört, man löst das Hydroxyd sodann durch tropfenweisen Zusatz 30proz. Schwefelsäure auf, säuert wie vorgeschrieben an und führt die Destillationstrennung erneut durch. In der Vorlage befindet sich nunmehr das gesamte Bromid ohne Chlor-Beimischung.

II. Bestimmung von Chlorid und Bromid in Cyanid-haltiger Lösung

Die Lösung, die keine Oxydationsmittel enthalten darf, säuert man mit 30proz. Schwefelsäure bis zu einem Gehalt von höchstens 0,5 n freier Säure an. Man leitet nun 2–4 min Wasserdampf durch die Lösung, wonach der Cyanwasserstoff vollständig vertrieben ist (Geruch!) und die Lösung nun der unter I.) beschriebenen Trennung unterworfen werden kann.

III. Bestimmung von Chlorid und Bromid in Gegenwart von Jodid und Cyanid.

Enthält die Lösung weniger Cyanid als zur vollständigen Bildung von Jodecyan bei der späteren Zugabe von Nitrit und Säure notwendig ist, so versetzt man die schwach alkalische Lösung mit weiterem analysenreinem Kaliumcyanid. Es ist zweckmäßig, die notwendige Menge durch eine Blindprobe zu ermitteln. Nach dem Cyanidzusatz darf bei Zugabe von Nitrit und Säure keine Jod-Färbung mehr auftreten.

Das Volumen der ggf. mit Cyanid im Überschuß versetzten Lösung soll nicht mehr als 20 ml betragen. Zu ihr gibt man für je 60 mg Jodid etwa 1 ml einer 5f-Natriumnitrit-Lösung, dann so viel 30proz. Schwefelsäure, daß die Lösung nach der Reaktion höchstens 0,5 n sauer ist und zerstört sofort nach der Umsetzung den Überschuß an salpetriger Säure durch Zugabe von fester analysenreiner Amidosulfosäure. Zur Entfernung von Jodecyan und Cyanwasserstoff leitet man 4–5 min Wasserdampf durch die Lösung, bis der entweichende Dampf geruchlos ist. Anschließend führt man die Trennung und Bestimmung von Chlorid und Bromid nach der Anweisung unter I.) aus.

IV. Bestimmung von Chlorid und Bromid in Gegenwart von Jodid, Cyanid und Thiocyanat

Zur neutralen oder schwach alkalischen Lösung im Kölbchen der Destillationsapparatur gibt man 4 Plätzchen analysenreines Natriumhydroxyd. Sodann versetzt man in einzelnen Portionen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd und wartet nach kurzem Erwärmen jeweils die heftige Reaktion ab. Tritt nach einer weiteren Zugabe von Wasserstoffperoxyd keine Reaktion mehr ein, so erhitzt man die Lösung unter Durchsaugen von Luft zum Sieden. Die Zerstörung des Rhodanids prüft man durch eine Tüpfelreaktion mit Eisen(III)-salz und Säure. Ist das Rhodanid entfernt, so setzt man einige mg Nickelnitrat zu der Lösung und kocht unter Durchsaugen von Luft weiter. Nach 10–15 min Kochen ist das Peroxyd zerstört und die Lösung auf das erforderliche Volumen eingengt. Die alkalische, Nickelhydroxyd enthaltende Lösung versetzt man zuerst mit überschüssigem Kaliumcyanid, dann mit Natriumnitrit und schließlich mit Säure. Die Analyse verläuft dann weiter nach der unter III.) gegebenen Arbeitsvorschrift.

Ist Jodid in der Lösung nicht vorhanden, so erübrigt sich die Zugabe von Kaliumcyanid und Natriumnitrit und man verfährt mit der vom Thiocyanat befreiten Lösung nach Anweisung II).

²⁾ Literatur in E. Müller: Die elektrometr. Maßanalyse, 6. Aufl. Steinkopff, Dresden 1942, S. 81.

Genauigkeit des Verfahrens

Von anderen Ionen, die geprüft wurden, verursachen Nitrat-, Sulfat- und Fluorid-Ionen keine Störung. Bei sehr hoher Fremdsalzkonzentration kann jedoch unter Umständen etwas Chlorwasserstoff entweichen. Über die Störung durch Kationen gelten dieselben Verhältnisse wie bei der Chlorid-Bestimmung allein, selbst größere Überschüsse von Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink, Cadmium, Nickel und Kupfer sind ohne Einfluß, Eisen-Ionen stören nur in Gegenwart von Cyanid.

Die Fehler liegen sowohl bei der Chlorid- wie bei der Bromid-Bestimmung in der Regel zwischen 0 und -0,5%, einige typische Ergebnisse bringt die folgende Übersicht:

gegeben mg		Verhältnis	gefunden		Fehler %	
mg Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻ :Br ⁻	mg Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
2000	19,90	100:1	—	19,78	—	-0,6
21,19	1,03	21:1	21,17	1,03	-0,1	±0
14,12	1,03	14:1	14,13	1,025	+0,1	-0,5
7,06	1,03	7:1	7,04	1,03	-0,3	±0
21,19	19,90	1:1	21,13	19,88	-0,3	-0,1
7,06	19,90	1:3	7,05	19,82	-0,1	-0,4
7,06	79,59	1:11	7,09	79,50	+0,5	-0,1
7,06	388,5	1:55	7,05	389,2	-0,1	+0,3

Mit ähnlicher Fehlergrenze lassen sich Chlorid und Bromid in Halogenid-Gemischen bestimmen. Ausgeführt wurden Bestimmungen mit Überschüssen (bezogen auf Chlorid) bis zum 30fachen an Jodid, 70fachem an Cyanid und 40fachem an Rhodanid.

Eingeg. am 14. September 1954 [A 620]

Argentometrie von Kalium und organischen N-haltigen Basen mit Natrium-tetraphenylborat

Von Prof. Dr. Ing. W. RÜDORFF und Dr. H. ZANNIER

Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen

Die argentometrische Kalium-Bestimmung mit Kalignost wird verbessert, indem man das Kalium mit einem Kalignost-Überschuß ausfällt, abfiltriert und in Aceton-Lösung das $[B(C_6H_5)_4]^-$ nach Volhard bestimmt. Durch ein ähnliches Verfahren ist auch die Bestimmung einer Reihe von Stickstoff-haltigen Basen möglich.

Die erste maßanalytische Bestimmung¹⁾ von Kalium mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ (Kalignost) beruhte darauf, daß das in Wasser sehr schwer lösliche Kaliumsalz in Aceton leicht löslich, das entsprechende Silbersalz dagegen in Wasser und in Aceton schwer löslich ist. Bei dieser „Aceton-Methode“ wird das aus schwach saurer Lösung ausgefällte $K[B(C_6H_5)_4]$ nach dem Abfiltrieren in wenig Aceton gelöst und das Tetraphenylborat-Anion mit $AgNO_3$ -Lösung unter Verwendung von Eosin als Adsorptionsindikator titriert. Noch schneller und einfacher ist die Bestimmung möglich²⁾, wenn man das Kalium mit einem Überschuß von eingestellter Kalignost-Lösung ausfällt und das nicht verbrauchte $[B(C_6H_5)_4]^-$ im Filtrat wie ein Halogen nach Volhard titriert.

Bei dieser letzteren Bestimmung ist allerdings von Nachteil, daß die Analysenlösung keine Anionen enthalten darf, die schwer lösliche Silbersalze geben. Um nun auch in Gegenwart dieser Anionen, insbes. in salzsaurer bzw. chloridhaltiger Lösung maßanalytisch vorgehen zu können, haben wir eine weitere Methode ausgearbeitet, die eine Kombination unserer beiden früheren Verfahren darstellt. Hierbei wird das ausgefällte $K[B(C_6H_5)_4]$ abfiltriert, in Aceton gelöst und in dieser Lösung das $[B(C_6H_5)_4]^-$ argentometrisch nach Volhard bestimmt. Vorteilhaft ist, daß keine eingestellte Kalignost-Lösung mehr notwendig und die Bestimmung auch in gefärbten Lösungen möglich ist.

Arbeitsvorschrift. Die neutrale oder schwach saure Analysenlösung wird in der Kälte mit überschüssiger, ca. 2-proz. Kalignost-Lösung versetzt. Reicht die Azidität der Lösung, die keinesfalls 0,1 n überschreiten darf, noch nicht aus, um ein schnelles Zusammenballen des Niederschlages zu bewirken, so setzt man einige cm³ einer etwa 0,2 n $Al(NO_3)_3$ -Lösung hinzu. Das ausgefallene $K[B(C_6H_5)_4]$ wird durch ein Papierfilter filtriert. Zum Auswaschen verwendet man zunächst mit $K[B(C_6H_5)_4]$ -gesättigtes Wasser, zum Schluß reines Wasser. Niederschlag samt Filter werden in das Fällungsgefäß zurückgegeben, mit 20–30 cm³ Aceton portionsweise übergossen und die Lösungen in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben. Nach Zugabe eines Überschusses von 0,05 n $AgNO_3$ -Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 cm³ verdünnt. Darauf werden einige cm³ Äther und Eisen(III)-ammoniumsulfat-Lösung hinzugefügt. Durch kräftiges Schütteln erreicht

man, daß der ausgefallene Niederschlag von $Ag[B(C_6H_5)_4]$ in die Äther-Schicht geht. In der klaren, wäßrigen Lösung wird das nicht verbrauchte Ag^+ mit 0,05 n NH_4CNS titriert. Der Umschlag ist gut zu erkennen.

1 cm³ verbrauchter 0,05 n $AgNO_3$ -Lösung entspricht 1,955 mg K.

gegeben mg K	Zusatz mg NaCl	gefunden mg K	Fehler mg	Fehler %
19,50	—	19,45	-0,05	-0,25
15,60	50	15,55	-0,05	-0,3
17,55	100	17,60	+0,05	+0,3
23,32	150	23,36	+0,04	+0,2
21,06	200	21,02	-0,04	-0,2

Tabelle 1

Einige so ausgeführte Analysen zeigt Tabelle 1. Eine Kalium-Bestimmung läßt sich nach dieser Methode auch in Gegenwart von Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , CNS^- und PO_4^{3-} sowie bei Anwesenheit der Kationen Li^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} und Zn^{2+} bequem und sicher innerhalb 10 bis 15 min bewältigen. Die Methode ist besonders für die schnelle Bestimmung von Kalium und Natrium in Silicaten von großem Vorteil. Hierbei bestimmt man die Summe der Alkalien als Sulfate oder Chloride und ermittelt in der Lösung dieser Salze das Kalium nach vorstehender Vorschrift.

Gestört wird die Kalium-Bestimmung durch NH_4^+ -, Rb- und Cs-Salze, sowie durch organische Stickstoff-haltige Basen, die gleichfalls schwerlösliche Tetraphenylborate geben.

Eine Reihe von Alkaloiden und organischen N-haltigen Basen lassen sich sowohl gravimetrisch³⁾ als auch maßanalytisch⁴⁾ mit Kalignost nach der Aceton-Methode bestimmen. Einige Ergebnisse, die wir an Pyridin, Atropin, Pyramidon, Antipyrin, Benzidin und Urotropin durch argentometrische Bestimmung mit Kalignost-Lösung und Rücktitration des unverbrauchten $[B(C_6H_5)_4]^-$ -Anions erhalten haben, sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Gegenüber der Aceton-Methode hat diese Bestimmung, die gleich gute Resultate liefert, die Vorteile, schneller und einfacher zu sein.

¹⁾ W. Rüdorff u. H. Zannier, Z. analyt. Chem. 137, 1 [1952].

²⁾ W. Rüdorff u. H. Zannier, ebenda 140, 1 [1953].

³⁾ O. E. Schultz u. G. Mayer, Dtsch. Apotheker-Ztg. 21, 358 [1952].

⁴⁾ O. E. Schultz u. H. Goerner, ebenda 32, 585 [1953].