

## POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER FÄLLUNGS-UND KOMPLEXIERUNGSREAKTIONEN DES SILBERS IN STARK ALKALISCHEM MEDIUM

GH. FACSÇO und R. MINGES

Laboratorium für Elektrochemie, Polytechnisches Institut aus Timisoara, Rumänien

(Received 15 February 1960)

**Zusammenfassung**—Es wurde die potentiometrische Titration des Silbers in stark alkalischer Lösung der 4-Sulfonamidobenzoessäure untersucht. Als Titriermittel wurden Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid und Kaliumcyanid verwendet. Weiterhin wurden die Fehlerquellen geprüft und einfache Mittel zu ihrer Ausschaltung gezeigt.

Die Abtrennung des Silbers mit Hilfe der 4-Sulfonamidobenzoessäure in alkalischem und karbonathaltigem Medium, gefolgt von einer potentiometrischen Titration mit Kaliumcyanid oder Kaliumjodid bildet eine schnelle und genaue Bestimmungsmethode des Silbers.

DIE 4-Sulfonamidobenzoessäure ist eine seit langem synthetisierte Substanz, aber eine analytische Bedeutung fand sie erst in neuester Zeit. Die Löslichkeit des Silber-salzes der 4-Sulfonamidobenzoessäure in alkalischem Medium, wie auch seine leichte Reduzierbarkeit aus dieser Lösung, wurde erstmals von Gh. Ciuhandu zum Nachweis und zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft<sup>1,2</sup> und anderen Gasen<sup>3</sup> verwendet. Dieses spezifische Verhalten des Silbers wurde auch zum Erkennen und Bestimmen des Silbers ausgenutzt.<sup>4</sup>

Da sich das Silber mit Hilfe einer alkalischen Lösung der 4-Sulfonamidobenzoessäure, mit oder ohne Zugabe eines Alkalikarbonats, von den anderen Metallen leicht trennen lässt, haben wir die Möglichkeit einer direkten potentiometrischen Titration des Silbers in dieser Lösung geprüft. Zu diesem Zweck wurden einige der bekanntesten Fällungs bzw. Komplexierungsagenten des Silbers verwendet:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{CN}^-$ . Diese Reagentien ergeben beim Titrieren in neutraler Lösung eine hohe Genauigkeit<sup>5</sup> so dass sie zur Überprüfung der in alkalischem Medium erhaltenen Ergebnisse verwendet werden konnten.

Bei unseren Untersuchungen in alkalischem Medium wurde folgenderweise vorgegangen: zu 5 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> 0,1N wurde ein gleiches Volumen einer 0,1N Lösung des Natriumsalzes der 4-Sulfonamidobenzoessäure hinzugefügt, der erhaltene Niederschlag in einem Überschuss an 0,1N NaOH aufgelöst und schliesslich mit Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 70–80 cm<sup>3</sup> verdünnt.

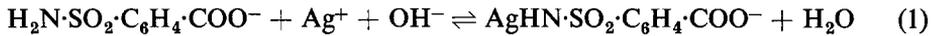
Als Indikatorelektrode wurde ein Silberdraht verwendet, während als Bezugslektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Ein mit gesättigter Kaliumnitratlösung gefüllter Heber diente als Stromschlüssel.

Um das an der Kontaktstelle des Hebers mit der zu titrierenden alkalischen Lösung auftretende Diffusionspotential auszuschalten, wurde in einer Versuchsserie an Stelle der Kalomelektrode eine Bezugslektrode mit Quecksilberoxyd(II) und 0,1N Natriumhydroxyd als Elektrolyt, verwendet. Wie zu erwarten war, konnten keine Unterschiede gegenüber den anderen Titrationen festgestellt werden.

### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Wenn das Potential einer Silberelektrode in alkalischer Lösung der Silberverbindung der 4-Sulfonamidobenzoessäure als Funktion der Alkalinität verfolgt wird, ergibt sich die in Abb. 1 dargestellte Kurve. Aus ihrem Verlauf geht hervor dass die

Konzentration der freien Silberionen mit steigender Alkalinität stark zurückgeht, was die Existenz folgenden, schon früher vorausgesetzten, Gleichgewichts<sup>4</sup> bestätigt:



Aus diesem Verhalten lässt sich der Einfluss der Alkalinität auf die Grösse des

ABB. 1.—Potential der Silberelektrode (bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode) als Funktion der Alkalinität.

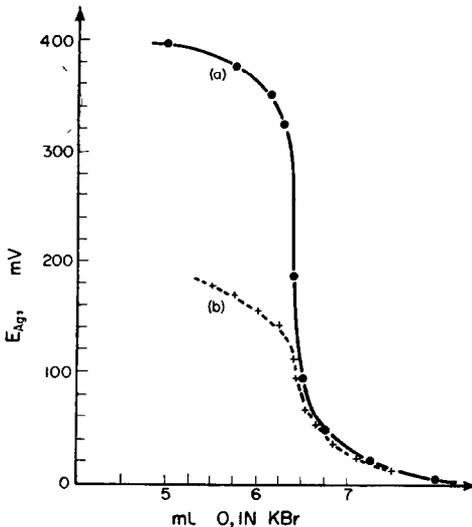
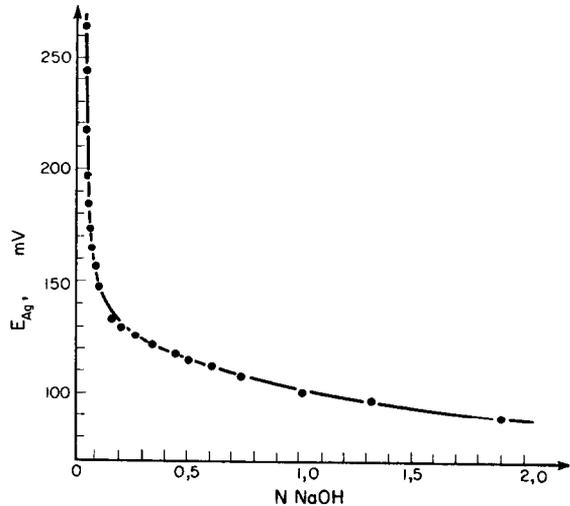


ABB. 2.—Titrationskurven mit KBr 0,1N; (a) in neutralem Medium; (b) in alkal. Medium.

Potentialsprünge im Äquivalenzpunkt abschätzen: der Potentialsprung wird um so kleiner, je grösser die Alkalinität der zu titrierenden Lösung ist.

Beim Titrieren mit Kaliumchlorid (sämtliche Titriermittel wurden in 0,1N Lösung verwendet), war der Potentialsprung selbst bei kleinster Hydroxydkonzentration die ein Auflösen des Silberniederschlags eben noch ermöglicht, äusserst flach, so dass der Äquivalenzpunkt nicht mit genügender Genauigkeit zu bestimmen war.

Mit Kaliumbromid ist der Sprung ausgeprägter, so dass der Abschnitt grösster Neigung leicht zu finden ist (Abb. 2). Trotzdem, waren die Ergebnisse im Vergleich mit jenen aus neutraler Lösung, systematisch um 1% bis 1,5% zu hoch.

Benützt man Kaliumjodid als Titriermittel, erhält man einen noch grösseren Potentialsprung (Abb. 3). Aber auch in diesem Fall wurden immer zu hohe Werte gefunden, die bis zu 1,8% über dem aus neutraler Lösung ermittelten Gehalt lagen.

Beim Arbeiten mit Kaliumjodid konnte überraschenderweise festgestellt werden dass erst nach dem Äquivalenzpunkt ein Ausfallen des Silberjodids beginnt, aber auch

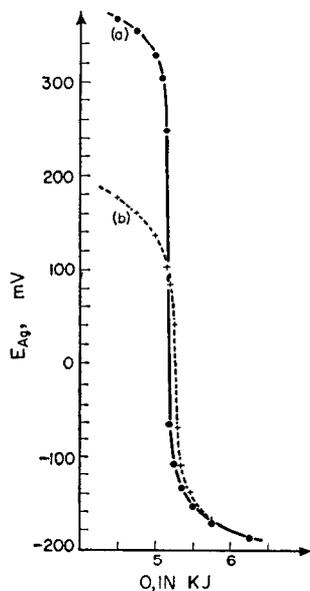


ABB. 3.—Titrationskurven mit KJ 0,1N; (a) in neutralem Medium; (b) in alkalischem Medium.

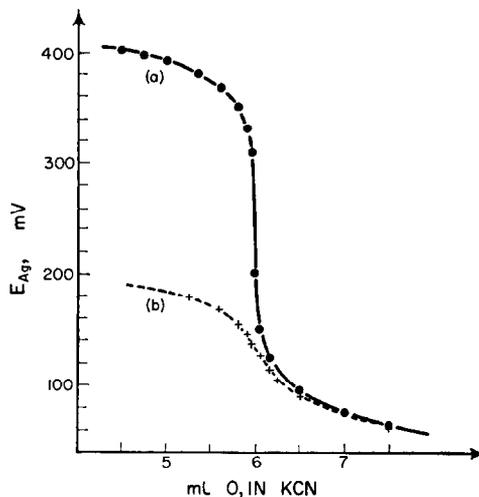


ABB. 4.—Titrationskurven mit KCN 0,1N; gemäss Reaktion (a) in neutralem Medium; (b) in alkalischem Medium.

dann nur als schwache Opaleszenz. Dieses Verhalten könnte auf eine hohe Stabilität des Silberjodid-Sols im benützten Medium hinweisen.

Die besten Ergebnisse konnten mit Kaliumcyanid erhalten werden. In diesem Fall benützt man, je nach Alkalinität der Lösung, den ersten Potentialsprung entsprechend der Reaktion:



oder den zweiten Potentialsprung, der im Äquivalenzpunkt folgender Reaktion auftritt:



Der erste Sprung ist relativ klein (Abb. 4). Trotzdem sind die Ergebnisse besser als beim Titrieren mit Kaliumjodid, obzwar auch hier immer um 0,4-0,6% zu viel gefunden wurde.

Um entsprechend der Reaktion (3) zu titrieren, muss die zu titrierende Lösung stark alkalisch sein, damit die Konzentration der freien Silberionen soweit zurückgedrängt wird, dass ein Ausfällen von Silbercyanid nicht mehr eintritt. Das erreicht man sobald die Alkalinität höher als 1N ist, was einem Anfangspotential der Silber- elektrode von annähernd +100 mV gegenüber der Kalomelektrode entspricht (Abb. 1).

Wenn man in diesen Bedingungen titriert, erhält man die besten Resultate, die praktisch gleich sind mit jenen die sich beim umgekehrten Titrieren (Cyanid mit Silber) in neutraler Lösung ergeben (Abb. 5).

Bekanntlich ist beim Titrieren einer neutralen Silbersalzlösung mit Kaliumcyanid, der zweite Potentialsprung, entsprechend der Reaktion:



unsicher, da sich das Gleichgewicht sehr langsam nach rechts verschiebt. Beim

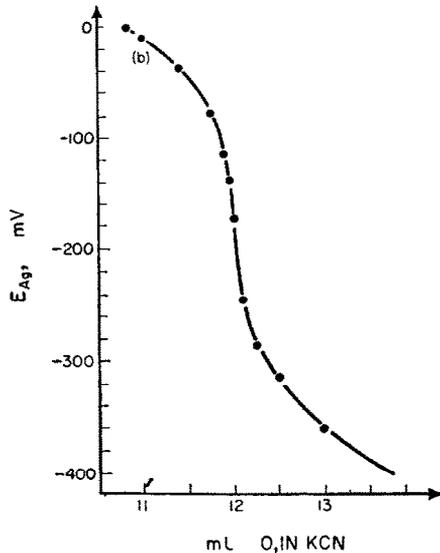


ABB. 5.—Titrationskurve mit KCN 0,1N in alkalischem Medium, gemäss Reaktion (3).

Titrieren in alkalischem Medium hingegen wird ein Ausfällen von Silbercyanid verhindert und daher ist auch der Potentialsprung, bei kürzester Einstellzeit, am richtigen Platz.

#### BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

Aus den Titrationskurven ist zu ersehen dass die geprüften Titriermittel zu hohe Werte ergeben, wobei die Abweichungen beim Kaliumbromid und Kaliumjodid besonders gross sind.

Es könnten folgende Quellen systematischer Fehler in Betracht kommen: Beim Titrieren sinkt die Alkalinität der zu titrierenden Lösung, was zu einem Ansteigen des Potentials der Indikatorelektrode (Abb. 1) und damit zu einer Verspätung des Potentialsprunges führt.

Es gibt zwei Möglichkeiten diesen Effekt auszuschalten:

(a). Alkalinisierung des Titriermittels, damit die Alkalinität der zu titrierenden Lösung konstant bleibt;

(b). Alkalinisierung der zu titrierenden Lösung bis zu einem Wert für den der Verdünnungseffekt vernachlässigbar ist (Abb. 1).

Beide Methoden haben beim Titrieren mit Kaliumcyanid zu richtigen Werten geführt. Für Kaliumbromid und Kaliumjodid konnten die Fehler zwar vermindert aber nicht ganz ausgeschaltet werden (Abb. 6).

Daraus kann man auf das Bestehen einer weiteren Fehlerquelle schliessen.

Eine solche könnte die Oxydation der Halogenide in alkalischem Medium auf Kosten gelösten Sauerstoffs sein. Zu dieser Vermutung leitet die Feststellung dass die ersten Tropfen beim Titrieren mit Kaliumjodid eine starke Gelbfärbung der Lösung hervorrufen (freies Jod in alkalischem Medium). Die Farbe verschwindet aber nach einiger Zeit, wahrscheinlich gemäss einer Gesamtreaktion folgender Form:

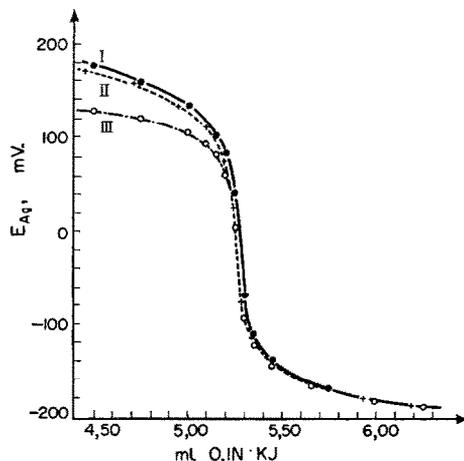


ABB. 6.—Titrationskurven mit KJ 0,1N bei verschiedenen Alkalinitäten der zu titrierenden Lösung. I- 0,05N NaOH; II- 0,05N NaOH mit alkalisiertem Titriermittel. III- 0,1N NaOH.

Um diese Voraussetzung zu prüfen wurden Titrationen mit Kaliumjodid in Gegenwart von Natriumsulfit durchgeführt. Tatsächlich konnten in diesem Fall die gleichen Werte wie beim Titrieren in neutraler Lösung erhalten werden.

Beim Titrieren mit Kaliumcyanid finden die Oxydationsreaktionen durch gelösten Sauerstoff nicht statt und daher sind die Fehler wesentlich kleiner und können durch Verhindern des Verdünnungseffektes ausgeschaltet werden.

Abschliessend kann man sagen, dass beim Titrieren des Silbers in alkalischem Medium, von den untersuchten Titriermittel die besten Ergebnisse mit Kaliumcyanid zu erhalten sind, wenn bis zum zweiten Potentialsprung, entsprechend Reaktion (3) titriert wird.

Mit Kaliumjodid sind ebenfalls gute Werte zu erhalten, aber nur in Gegenwart von Natriumsulfit.

Auch auf diesem Weg danken wir Herrn Dr. Gh. Ciuhandu für das freundliche Überlassen von 4-Sulfonamidobenzoesäure sowie auch für einige Hinweise über noch unveröffentlichte Eigenschaften dieses Reagens.

**Summary**—The potentiometric titration of silver in strongly alkaline solutions of 4-sulphoamido-benzoic acid has been investigated. Potassium chloride, bromide, iodide and cyanide were used as titrants. Sources of error were investigated and means indicated for their elimination. The separation of silver by means of 4-sulphoamidobenzoic acid in alkaline or carbonate-containing media, followed by a potentiometric titration with potassium cyanide or iodide promises a rapid and accurate method for the determination of silver.

**Résumé**—Les auteurs ont étudié le titrage potentiométrique de l'argent dans des solutions fortement alcalines d'acide 4-sulfoamidobenzoïque. Les chlorure, bromure, iodure et cyanure de potassium ont été utilisés comme agents titrants. Les causes d'erreurs ont été étudiées et les moyens de les éliminer indiqués. La séparation de l'argent au moyen de l'acide 4-sulfoamidobenzoïque en milieu alcalin ou carbonate, suivie d'un titrage potentiométrique par le cyanure ou l'iodure de potassium est une méthode rapide et précise de dosage de l'argent.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> Gh. Ciuhandu, *Studii si cercetari stiintifice*, 1955, **2**, 1–4, 135.
- <sup>2</sup> *Idem*, *Studii si cercetari de Chimie*, 1955, **3**, 3–4, 243.
- <sup>3</sup> *Idem*, *ibid.*, **7**, 1959.
- <sup>4</sup> Gh. Ciuhandu, D. Ceausescu, Gh. Facsko, *ibid.*, 1957, **5**, 1, 79 1957.
- <sup>5</sup> E. Müller, *Die elektrometrische Massanalyse*, 6. Aufl., 1942, S 114, 118, 129.