

RICHARD KUHN und HEINZ SCHRETMANN

VERFAHREN ZUR MIKROANALYSE VON AgBr, AgJ UND PbJ<sub>2</sub>

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 17. Januar 1957)

Zur Bestimmung von Brom und von Jod in AgBr und AgJ wird das Silberhalogenid zunächst mit KCN in Lösung gebracht und das Ag aus dem Cyanidkomplex auf Zink niedergeschlagen. Das durch konz. Schwefelsäure aus PbJ<sub>2</sub> in Freiheit gesetzte Jod läßt sich in einer geeigneten Apparatur quantitativ absublimieren.

Bei der Entwicklung eines Permethylierungs-Verfahrens für Zucker mittels Methyljodids und Silberoxyds in Dimethylformamid wurden als Bodenkörper über gelbem Silberjodid farblose Nadeln beobachtet, die sich bei Feuchtigkeitszutritt unter Abscheidung von gelbem Silberjodid zersetzten und die neben AgJ noch Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Jod enthielten<sup>1)</sup>.

Während die Bestimmungen des C-, H- und N-Gehalts richtige Werte ergaben, stieß die Analyse des Silber- und Jodgehalts nach gebräuchlichen mikroanalytischen Methoden auf Schwierigkeiten. Einerseits konnte das Silber weder als Rückstand bestimmt, noch durch Einwirkung von verd. Salpetersäure in Form von reinem AgJ erhalten werden; andererseits versagte die bewährte Mikrobestimmung des Jods nach LEIPERT<sup>2)</sup>. Bei der letzteren Methode ergaben sich durchweg viel zu niedrige J-Werte.

Es galt also, eine Methode zu finden, mit deren Hilfe sich letzten Endes der Jodgehalt des Silberjodids bestimmen ließ. Dieses Problem war bislang ohne Interesse, da man sowohl Silber als auch Jod gerade als Silberjodid zu bestimmen pfligt.

Als sich im Verlaufe der Arbeit\*) ergab, daß es sich bei der eingangs erwähnten Substanz um (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ·2AgJ handelt<sup>3)</sup>, erschien es wünschenswert, weitere Verbindungen dieses Typs darzustellen. Dabei wurden u. a. die Verbindungen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr·AgBr und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ·PbJ<sub>2</sub> erhalten<sup>4)</sup>, bei denen ebenfalls die bereits erwähnten analytischen Schwierigkeiten auftraten, die erst durch die folgenden Verfahren überwunden werden konnten.

Die zur *Bestimmung von Jod und Brom* in AgBr und AgJ entwickelte mikroanalytische Methode läuft darauf hinaus, das Silberhalogenid zunächst als Cyanidkomplex in Lösung zu bringen und dann *das Silber auf Zink niederschlagen*. Das Cyanid, das bei der nachfolgenden Oxydation von J<sup>⊖</sup> zu JO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> mittels Broms bzw. von Br<sup>⊖</sup> zu BrO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> mittels Hypochlorits stören würde, wird alkalisch durch Wasserstoffperoxyd in der Hitze zerstört. Nach dem Verkochen des überschüssigen Peroxyds wird das gebildete JO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> bzw. BrO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> in der üblichen Weise titrimetrisch bestimmt.

1) R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 [1955].

2) TH. LEIPERT, *Pregl-Festschrift der Mikrochemie*, S. 266 [1929].

\*) Diplomarbeit H. SCHRETMANN, Heidelberg 1955.

3) R. KUHN und H. SCHRETMANN, *Angew. Chem.* **67**, 785 [1955].

4) R. KUHN und H. SCHRETMANN, *Chem. Ber.* **90**, 557 [1957], nachstehend.

Die Jodbestimmung in PbJ<sub>2</sub> und in (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ·PbJ<sub>2</sub> ergibt nach der LEIPERTSchen Methode um mehr als 10% zu niedrige Werte. Andere Methoden ergaben auch keine befriedigenden Analysenwerte. Daher wurde ein Verfahren entwickelt, dessen Ergebnisse bei Einwägen von 5–6 mg PbJ<sub>2</sub> die Fehlergrenze von 0.3% nicht überschreiten: Das PbJ<sub>2</sub> bzw. die PbJ<sub>2</sub> enthaltende Substanz wird durch heiße, konz. Schwefelsäure in einer geeigneten Apparatur (Abbild. 1) zersetzt, das freie Jod in eine Vorlage sublimiert und dort nach der Oxydation zu JO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> in üblicher Weise titrimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung des Silbers in AgBr und AgJ erfolgte im Halbmikro-Maßstab nach einer Variation des von G. und P. SPACU<sup>5)</sup> beschriebenen gravimetrischen Verfahrens, das sich des Komplexes [Cu(H<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AgJ<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bedient.

Für die Bleibestimmung in PbJ<sub>2</sub> erwies sich die komplexometrische Titration mit *m*/100 Komplexon-III-Lösung als am vorteilhaftesten. Die Bestimmungen, für die Eriochromschwarz T in Triäthanolamin als Indikator verwendet wurde, blieben bei Beachtung der von G. SCHWARZENBACH<sup>6)</sup> gegebenen Vorschriften bei Einwägen von 6–7 mg PbJ<sub>2</sub> innerhalb einer Fehlergrenze von 0.3%.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) *Jodbestimmung in Silberjodid*: Die Einwage wird in 1.5 ccm *n*/2 KCN + 1.5 ccm 2*n* NaOH, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst. Dann wird mit 5 ccm Wasser verdünnt, ein Zinkspan (ca. 10 × 20 mm, entfettet; ca. 300 mg) zugegeben und 15 Min. gekocht. Der benutzte 50-ccm-Erlenmeyer ist dabei von einem Trichter bedeckt, der von einem Glashäkchen zwischen Kolbenhals und Trichter leicht angehoben ist. Nachdem alles Silber niedergeschlagen ist, wird in einen 100-ccm-Schliff-Erlenmeyer dekantiert, dreimal mit je 15 ccm Wasser nachgespült und endlich der Zinkspan mit 5 ccm Wasser ausgekocht. Dieses Wasser wird der Lösung zugefügt. Der Schliffkolben wird wie oben bedeckt und die Lösung nach Zugabe von 8 Tropfen *Perhydrol* 15 Min. gekocht. Während des Kochens tritt eine milchige Trübung (Zinkcarbonat) auf. Sobald kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrzunehmen ist, wird unter fließendem Wasser gekühlt und mit 3 ccm einer 10-proz. Lösung von *Natriumacetat* in *Eisessig* + 2 Tropfen *Brom* versetzt. Dabei wird die Lösung klar, falls alles Silber niedergeschlagen wurde. Beim Umschwenken des verschlossenen Kolbens wird die Lösung zunächst braun, dann farblos und endlich gelbstichig. Dieser Farbton muß unbedingt erreicht werden, nötigenfalls durch Zusatz eines weiteren Tropfens *Brom*. Nach 5 Min. wird mit 20 Tropfen 95-proz. *Ameisensäure* entfärbt und die Bromatmosphäre durch Einblasen von Luft entfernt. Nach weiteren 5 Min. gibt man zunächst 5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann 0.2 g festes *Kaliumjodid* zu und verschließt den Kolben für 3 Minuten. In dieser Zeit schwenkt man einige Male leicht um. Nach dem Öffnen und schnellen Abspülen des Glasstopfens wird mit *n*/50 Thiosulfat titriert.

3.776, 3.421 mg AgJ verbr. 4.86, 4.42 ccm 0.0198 *n*Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

AgJ (234.8) Ber. J 54.05 Gef. J 53.91, 54.12

b) *Brombestimmung in Silberbromid*: Die eingewogene Substanz wird in 1 ccm *n*/2 KCN + 1 ccm 2*n* NaOH gelöst, mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Zinkspan 15 Min. gekocht. Dann wird dekantiert, dreimal mit je 10 ccm Wasser nachgespült und der Zinkspan mit 5 ccm Wasser ausgekocht. Den vereinigten Lösungen werden 8 Tropfen *Perhydrol* zu-

<sup>5)</sup> Z. analyt. Chem. 90, 182 [1932].

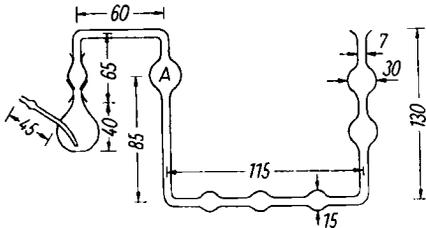
<sup>6)</sup> Die komplexometrische Titration in der Reihe „Die chemische Analyse“ 45, 77 [1955], Ferd. Enke Verlag Stuttgart.

gesetzt und 15 Min. gekocht, worauf man nach Zugabe von 1 Tropfen *Methylrot*-Lösung mit  $2n$  *HCl* neutralisiert. Dann wird etwa gemäß R. BELCHER, A. M. G. MACDONALD und A. I. NUTTEN<sup>7)</sup> mit je 5 ccm 20-proz.  $NaH_2PO_4$ -Lösung und *Natriumhypochlorit*-Lösung<sup>8)</sup> innerhalb 10 Min. gerade zum Sieden erhitzt, 5 ccm *Formiat*-Lösung<sup>9)</sup> zugegeben und 3 Min. gekocht. Nach dem Erkalten gibt man zunächst 5 ccm  $9n$   $H_2SO_4$ , dann 0.3 g festes *Kaliumjodid* zu und titriert mit  $n/50$   $Na_2S_2O_3$ .

3.264, 3.430 mg AgBr verbr. 5.36, 5.64 ccm 0.0195  $n$   $Na_2S_2O_3$ .

AgBr (187.8) Ber. Br 42.55 Gef. Br 42.64, 42.70

c) *Jodbestimmung in Bleijodid*: Die *Apparatur* (Abbild.) besteht aus Jenaer Glas. Die Kapillare reicht ca. 0.5–1 mm über den Boden des Kölbchens. Der Schliff ist mit 2 starken Stahlfedern gesichert und mit Silicon DC Hochvakuumfett gefettet.



Apparatur zur Jodbestimmung im Bleijodid

Man bringt 8 ccm einer 10-proz. Lösung von *Natriumacetat* in *Eisessig* + 5 Tropfen *Brom* in die Vorlage, die sofort mit dem Kölbchen verbunden wird, in dem sich die Einwaage befindet. Dann pipettiert man 0.2 ccm konz. *Schwefelsäure p. a.* in die Kapillare und drückt die Säure durch einen schwachen Stickstoff-Strom ins Reaktionskölbchen. Man erhitzt die lebhaft bewegte

Suspension mit dem Mikrobrenner und fächelt das absublimerende Jod in die Vorlage über, bis sich alles unterhalb der Kugel A befindet. Dann läßt man im  $N_2$ -Strom erkalten, nimmt die Vorlage ab und bringt den Inhalt nach sorgfältigem Umschwenken durch das Schließende in einen 100-ccm-Schliff-Erlenmeyer. Nach dem Entfärben mit 20 Tropfen 95-proz. *Ameisensäure* wird, wie unter a) angegeben, mit KJ und  $2n$   $H_2SO_4$  versetzt und mit  $n/50$   $Na_2S_2O_3$  titriert.

5.471, 5.969 mg  $PbJ_2$  verbr. 7.44, 8.12 ccm 0.0192  $n$   $Na_2S_2O_3$ .

$PbJ_2$  (461.0) Ber. J 55.06 Gef. J 55.09, 55.11

d) *Silberbestimmung in Silberjodid*: Nach G. und P. SPACU<sup>5)</sup> soll man das Reagens erst kurz vor der Verwendung herstellen. Nach eigener Erfahrung können auch monatealte, in dunkler Flasche aufbewahrte Reagens-Lösungen verwendet werden. Wir haben eine wäßrige Lösung verwendet, die 10.2 mg *Kupfersulfat* ( $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ) und 7.7 mg *Propylendiamin*/ccm enthält. Davon werden 0.27 ccm/mg Ag benötigt.

Das eingewogene AgJ (etwa 50 mg) wird in 4 ccm Wasser mit soviel festem *Kaliumjodid* versetzt als zur Lösung eben erforderlich ist und in der Siedehitze mit 6–7 ccm heißer Reagens-Lösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird 15 Min. bei  $0^\circ$  aufbewahrt und durch eine Glasfritte 63 a G 3 (etwa 9 g Gewicht) filtriert. Das Filtrat verdünnt man mit dem 5-fachen Volumen Wasser und benützt davon 10 ccm zum Waschen des Niederschlags. Dann wird mit 10 ccm Methanol und mit 10 ccm Äther gewaschen, scharf abgesaugt, 10 Min. bei  $70^\circ$  und weitere 5 Min. i. Vak. über Blaugel getrocknet.

50.128, 54.014 mg AgJ gaben 99.95, 107.50 mg Komplex.

AgJ (234.8) Ber. Ag 45.95 Gef. Ag 46.00, 45.91

<sup>7)</sup> Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1954, 104.

<sup>8)</sup> Das aus 10 ccm *HCl* ( $d = 1.16$ ) mit 1.5 g  $KMnO_4$  entwickelte Chlor wird in 45 ccm eisgekühlte  $1.1n$  *NaOH* eingeleitet.

<sup>9)</sup> 51.0 g  $HCOONa$  + 100 ccm Wasser.