

## TITRATION MIT HYDROXYLAMIN (HYDROXYLAMINOMETRIE) VI.\*

### SILBERBESTIMMUNG

J. VULTERIN und H. POLÁČEK

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 26. März 1971

Es wurde eine direkte potentiometrische Silberbestimmung im ammoniakalisch-alkalischen Medium und im Medium einer alkalischen Kaliumthiocyanatlösung mit einer Hydroxylammoniumchloridmaßlösung ausgearbeitet. Die Reduktion des komplexgebundenen einwertigen Silbers verläuft bei Raumtemperatur quantitativ zum Metall. Beide Methoden liefern selbst in Gegenwart verschiedener Salze verlässliche und genaue Ergebnisse. Die Titration im ammoniakalisch-alkalischen Medium kann nicht nur zur Silberbestimmung, sondern auch zur Titerbestimmung von Hydroxylammoniummaßlösungen empfohlen werden. Bei dieser Methode wurde auch ein geeignetes Visualindikationsverfahren gefunden.

Die Mehrzahl der reduktometrischen, mit der Silberbestimmung sich befassenden Methoden beruht auf der leichten Reduzierbarkeit der Silberionen zum Metall. Zu diesem Zweck dienen<sup>1</sup> verschiedene Medien und verschieden starke reduktometrische Reagentien. Vor kurzem wurde auf die Verwendungsmöglichkeit des Hydroxylammoniumchlorids und -sulfats als Reduktions- oder auch als Oxydationsmittel hingewiesen<sup>2</sup>. Wie festgestellt wurde, ist als wichtige Bedingung bei den Reaktionen der Lösungs-pH-Wert, das Medium, der Charakter der Substanz, mit der das Hydroxylamin reagieren soll, und auf Grund unserer Erfahrungen in einigen Fällen auch die Konzentration der reagierenden Substanzen zu erblicken. Der Mechanismus der Reaktionen wird in einer der Einführungsarbeiten<sup>2</sup> erläutert. Neben den Oxydations-Reduktionsreaktionen wurde Hydroxylamin auch als Oximationsmaßreagens zur direkten potentiometrischen Bestimmung einiger Aldehyde herangezogen<sup>3</sup>.

Eine weitere Ausdehnung des Verwendungsbereiches dieses Reagens ist auch in der neu vorgeschlagenen Methode zur reduktometrischen Bestimmung des einwertigen Silbers zu erblicken.

#### EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

*Reagentien und Apparatur.* 0,05M wäßrige Hydroxylammoniumchloridlösung wurde bei Licht aufbewahrt. Ihr Titerwert wurde wöchentlich zweimal mittels Titration einer Fehlingschen Lösung kontrolliert. Dieses Verfahren lieferte reproduzierbarere und korrektere Ergebnisse als die azidimetrische Methode und die Titration mit Hexacyanoferrat(III). Der Titer der 0,1M-AgNO<sub>3</sub>-Lösung wurde mittels potentiometrischer Titration einer Natriumchloridstandard-

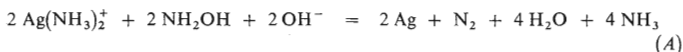
\* V. Mitteilung; Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Prag H 6, 107 (1970).

lösung bestimmt. Bei sämtlichen verwendeten Chemikalien handelte es sich durchwegs um analytisch reine Präparate. Die potentiometrischen Messungen wurden mit dem Apparat "Acidimetr EK" (Druopta, Prag) durchgeführt. Die Skala des Apparats wurde mit Hilfe eines Westonschen Normalelements geeicht. Die potentiometrischen Silber titrationen wurden mit einer Indikator-silberelektrode und einer gesättigten Kalomelbezugselektrode durchgeführt. Bei den argentometrischen Bestimmungen gelangte eine mit Kaliumnitrat gefüllte Salzbrücke zur Anwendung. Die die Abwesenheit von Luftsauerstoff verlangenden Titrationen wurden in einer mit Wasserabschluß versehenen Apparatur durchgeführt, wobei die Lösung mit Stickstoff durchperlt wurde.

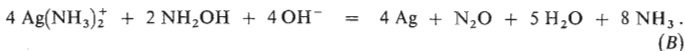
### *Silberbestimmung im ammoniakalischen und ammoniakalisch-alkalischen Medium*

Bei der Reduktion von Diamminsilberionen mit Hydroxylamin im alkalischen Medium kommt das System  $N_2/NH_3OH^+$  mit dem Wert<sup>4</sup>  $E_{OH}^0 -3,04$  V und das System  $N_2O/NH_3OH^+$  mit dem Wert  $E_{OH}^0 -1,05$  V in Betracht. Wie festgestellt wurde, sind beide Werte wesentlich niedriger, als der Tatsache entspricht. Das Oxydations-Reduktionspotential des Systems  $Ag \cdot (NH_3)_2^+/Ag$  ist durch den Wert  $E_H^0 0,373$  V gegeben.

Wie experimentell nachgewiesen wurde, verläuft die Reduktion nur im schwach ammoniakalischen Medium bereits bei Raumtemperatur nach der Gleichung



Hydroxylamin wird zu Stickstoff oxydiert. Die besten Ergebnisse wurden in 0,15 bis 0,20%iger Ammoniaklösung erreicht, wo sich der relative Bestimmungsfehler auf ca.  $\pm 1\%$  beläuft. Weit besser geht die Reduktion von Diamminsilberionen im Kaliumhydroxidmedium vor sich, in dem Hydroxylamin irreversibel nach der Gleichung:



in Distickstoffmonoxid übergeht. Reduziertes metallisches Silber ist in zwei Formen zugegen, und zwar einerseits in kolloidal-diffuser Form, andererseits als voluminöser, sofort nach den ersten Zugaben des Maßreagens sich bildender Niederschlag. Diese Form trägt auf seiner Oberfläche durch den Einfluß des adsorbierten Amminkomplexes eine positive Ladung. Bei ihrer Berührung mit der Indikatorelektrode zeigen sich bei der Potentialeinstellung erhebliche Ausschläge, die bis  $\pm 50$  mV betragen. Der Fehler der in diesem Medium durchgeführten Bestimmungen erreichte bei einer Hydroxidkonzentration von 5 bis 6M durchschnittlich 17%; er läßt sich mit der unzweckmäßigen, einen merklichen Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften ausübenden Form des reduzierten Silbers erklären.

Wie festgestellt wurde, wird Silber in Gegenwart einer niedrigen Thiosulfationenkonzentration in die passende Form reduziert. Die entstehenden Komplexionen  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  tragen die umgekehrte Ladung wie die  $Ag(NH_3)_2^+$ -Ionen. In Gegenwart

von Ionen mit umgekehrter Ladung kann das reduzierte Silber bis zum Äquivalenzpunkt in kolloidal-diffuser Form aufrecht erhalten werden. Im Äquivalenzpunkt verschwinden beide Komplexionenarten, es erfolgt Zusammenballen des reduzierten Silbers und Klarwerden der Lösung. Auf diese Weise kann das Titrationsende sowohl visuell als auch potentiometrisch sehr verlässlich indiziert werden. Reproduzierbare und korrekte Ergebnisse werden unter folgenden Bedingungen gewonnen: 1 ml 0,1N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf 50 ml Lösung in maximal 250 mg Silber, 2 ml 25%iges  $\text{NH}_4\text{OH}$  (entspricht 0,53M- $\text{NH}_4\text{OH}$  in der Endlösung) und 5–5,5M-KOH in der Endlösung. Bei unter 0,7 ml liegender Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verschlechtert sich die Potentialeinstellung, bei über 2 ml liegender entsteht eine Trübung von Silberthiosulfat.

Auf Grund der potentiometrischen Titrationskurven wurde die Abhängigkeit der formalen Oxydation-Reduktionspotentiale der Systeme  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$  und  $\text{N}_2\text{O} : \text{NH}_2\text{OH}$  von der Kaliumhydroxidkonzentration ermittelt (Abb. 1). Aus der Abbildung ist das Absinken des formalen Oxydations-Reduktionspotentials des Systems  $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{OH}$  mit wachsender Kaliumhydroxidkonzentration gut ersichtlich. Die potentiometrischen Titrationskurven sind durch einen markanten Potentialsprung gekennzeichnet ( $\approx 400$  mV bei der Titration von 0,1M- $\text{Ag}^+$  mit einer 0,05M- $\text{NH}_2\text{OH}$ . HCl-Lösung), der sich in Übereinstimmung mit dem Unterschied der Werte der formalen Potentiale mit wachsender Alkalität erhöht. Der Richtungskoeffizient der Titrationskurve im Wendepunkt im optimalen Kaliumhydroxidmedium beträgt 3300 ( $\Delta V = 0,03$  ml 0,05M- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ). Das Potential des Wendepunktes liegt in der Umgebung von  $-280$  mV gegen die gesättigte Kalomelektrode. Die Genauigkeit der Titration von 0,1N Silbersalzlösungen, gegeben durch die relative Standardabweichung der Bestimmungen, beträgt  $v = \pm 0,28\%$  ( $n = 11$ ).

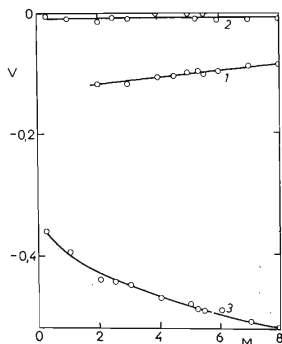


Abb. 1

Abhängigkeit der formalen Oxydations-Reduktionspotentiale ( $E_{GKE}$ ) von der Kaliumhydroxidkonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ )

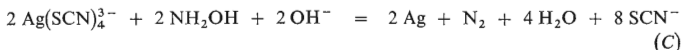
Kurve 1  $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}/\text{Ag}$ , 2  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ , 3  $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{OH}$ .

*Arbeitsgang bei der Silberbestimmung im ammoniakalisch-alkalischen Medium.* Der 20–200 mg Ag enthaltenden Probenlösung werden 2 ml 13M-NH<sub>3</sub>-Lösung und 1 ml 0,1N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt. Weiters wird Kaliumhydroxid in einer solchen Menge zugegeben, daß seine Konzentration im zu titrierenden Volumen (~50 ml) 5 bis 5,5M beträgt. Es wird mit einer 0,05M bis 0,1M Hydroxylammoniumchloridlösung mit Silberindikator- und gesättigter Kalomelbezugselektrode potentiometrisch titriert. Das Potential stellt sich augenblicklich in der Umgebung des Äquivalenzpunktes maximal in einer halben Minute ein. Zwecks Vermeidung von Unregelmäßigkeiten bei der Potentialeinstellung nach dem Äquivalenzpunkt wird das Eintauchen der gesamten Indikatorelektrode in die zu titrierende Lösung empfohlen. Der Äquivalenzpunkt kann je nach dem Klarwerden der Lösung auch visuell bestimmt werden. In diesem Fall muß in der Umgebung des Äquivalenzpunktes tropfenweise titriert werden.

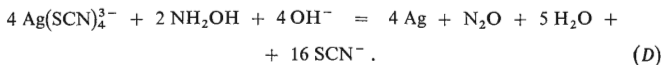
Die Methode kann auch bei Titrationen von verdünnteren Silberlösungen bis 10<sup>-3</sup>M herangezogen werden. Die Bestimmung wird in Gegenwart von Zink-, Cadmium-, Blei(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-ionen bis zum Verhältnis (Metalle) Ag : Zn 30 : 1, Cd 1 : 2, Pb 3 : 1, Ni 1 : 10, Cu 1 : 25 und weiter durch höhere Sulfat-, Chlorid- und Nitratkonzentrationen nicht gestört. Es stören Sulfide, Cyanide, Thiocyanate, Phosphate und desweiteren sämtliche, Hydroxylamin oxydierende Ionen, beispielsweise Quecksilber(II)-, Gold(III)-, Eisen(III)- Ionen u.a.)

#### *Silberbestimmung im Medium einer alkalischen Thiocyanatlösung*

Wie während der Untersuchung der Bedingungen bei der Reduktion des einwertigen Silbers mit Hydroxylamin festgestellt wurde, kann im alkalischen Medium auch in den Komplexanionen Ag(SCN)<sub>4</sub><sup>3-</sup> gebundenes Silber reduziert werden. Bei niedrigeren Hydroxidkonzentrationen (<2M) verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur nach der Gleichung



Hydroxylamin wird nur zu Stickstoff oxydiert. Die Reaktion kann jedoch infolge ihres nichtquantitativen Verlaufs nicht als Unterlage für die maßanalytische Bestimmung dienen. Weit bessere Bedingungen zeigen sich bei höherer Kaliumhydroxidkonzentration (>2M). In diesem Fall wird das Hydroxylamin quantitativ zu Distickstoffmonoxid oxydiert:



Die Möglichkeit des quantitativen Reaktionsverlaufs ist aus den Änderungen der formalen Oxydations-Reduktionspotentiale  $E_{\text{GKE}}^f$  der Systeme Ag(SCN)<sub>4</sub><sup>3-</sup>/Ag und N<sub>2</sub>O/NH<sub>2</sub>OH in Abhängigkeit von der Kaliumhydroxidkonzentration ersichtlich (Abb. 1). Die besten Ergebnisse wurden bei der Hydroxidkonzentration von 4 bis 5,5M erzielt. Bei höheren Konzentrationen dieser Substanz entstehen wiederum positive Fehler, die sich mit wachsender Laugenkonzentration erhöhen. Sie erreichen beispielsweise in 8M Kaliumhydroxid Werte von +8%.

Bei der Bestimmung ist auch der richtige Überschuß an Kaliumthiocyanat in der zu titrierenden Lösung (0,8–1,1 g/50 ml) wichtig. Die mit diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse sind bei Silberkonzentrationen von 20 bis 220 mg in 50 ml sehr verlässlich. Eine größere Thiocyanatmenge als die angeführte, verursacht positive Fehler (bei 1,5 g KSCN  $\approx$  4%). Zur Bildung des Komplexes  $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$  kann Ammoniumthiocyanat nicht herangezogen werden, da die Ammoniumionen die Bestimmung stören.

*Arbeitsgang bei der Silberbestimmung in einer alkalischen Thiocyanatlösung.* Der Probe (20 bis 220 mg  $\text{Ag}^+$ ) wird in kleinen Teilmengen eine 50%ige Kaliumthiocyanatlösung bis zum vollständigen Lösen des Silberthiocyanats zugegeben. Dann werden noch 0,80 bis 1,1 g Thiocyanat zugesetzt und die Kaliumhydroxidkonzentration wird so eingestellt, daß sie nach Verdünnen der zu titrierenden Lösung auf 50 ml 5M beträgt. Weiter wird wie im vorhergehenden Fall vorgegangen.

Für über 100 mg liegende Silberionenkonzentrationen ist es vorteilhafter, für die Titration eine 0,1M Maßlösung zu verwenden. Es wird dadurch eine Verringerung der Alkalität der zu titrierenden Lösung, die bei großem Bedarf an verdünnterem Maßreagens eintritt, vermieden. Das Potential stellt sich schnell ein, in der Umgebung des Äquivalenzpunktes in ca. 1 bis 2 Minuten. Der Äquivalenzpunkt ist durch einen ausgeprägten Potentialsprung mit dem Wert des Richtungskoeffizienten 2100 ( $\Delta V = 0,03$  ml 0,05M- $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) und durch das Potential des Wendepunktes von  $-320$  mV gegen eine gesättigte Kalomelektrode gekennzeichnet. Die relative Standardabweichung der Bestimmung in diesem Medium (für 0,1M Lösungen) beträgt  $v = \pm 0,30\%$  ( $n$  12). Die Bestimmung wird von hohen Sulfat- und Nitratkonzentrationen nicht gestört, dagegen stören die in der Probe anwesenden Chloride, da sich Silberchlorid in Thiocyanat schlecht löst.

Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse kann diese Methode nicht nur für die Silber(I)-salzbestimmung, sondern auch für die Bestimmung des Titers der Hydroxylammoniumsalzmaßlösungen empfohlen werden. Die Eignung der Methode zur Titerbestimmung geht auch daraus hervor, daß zu diesem Zweck reines metallisches Silber als Primärstandard dienen kann. Die Methode ist auch weit einfacher als die bisher einzige verlässliche, von Britton und Königstein<sup>5</sup> beschriebene Methode, die auf der Reaktion des Hydroxylamins mit dem Fehlingschen Reagens bei der Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  in Inertatmosphäre beruht.

#### LITERATUR

1. Berka A., Vulterin J., Zýka J.: *Newer Redox Titrants*. Pergamon Press, London 1965.
2. Vulterin J.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické H6, 77 (1970).
3. Vulterin J.: diese Zeitschrift 36, 195, 293 (1971).
4. Latimer W. M.: *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution*. 2. Ausg., russische Übersetzung, S. 108, 197. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1954.
5. Britton H. T. S., Königstein M.: *J. Chem. Soc.* 1940, 673.

Übersetzt von K. Grundfest.