

Maßanalytische Bestimmung von Halogeniden nach Fajans

Die Titration nach Fajans bedient sich organischer Farbstoffe als sogen. Adsorptionsindikatoren. Sie ist eine Alternative zu dem Vorgehen nach Mohr. Außerdem wird sie zur Einstellung der Silbernitratlösung für die Titration nach Volhard verwendet.

Material/Geräte:

Analysenwaage, Messkolben 100 ml / 250 ml , Becherglas, Bürette, Magnetrührer (optional)

Chemikalien:

Silbernitrat (C, N, O)



Fluoresceinnatrium, 0,2 %ige Lösung in Wasser (Xi)



Natriumchlorid p.a.

Analysengut:

Natriumbromid

Versuchsdurchführung:

Man stellt sich zunächst eine 0,1 N Silbernitratlösung her, indem man 1,7 g der Substanz im Messkolben zu 100 ml (bzw. 4,25 g zu 250 ml) in Wasser löst. Als Urtitler dient eine 0,1 M Natriumchloridlösung (1461 mg bei 250 °C getrocknetes Natriumchlorid p.A. in 250 ml Wasser).

Einstellung der 0,1 N Silbernitratlösung nach Fajans:

In einem 250 ml-Becherglas legt man 20,0 ml der 0,1 M Natriumchloridlösung vor und verdünnt mit 30 ml Wasser. Es werden 5-8 Tropfen Fluoresceinlösung zugegeben, worauf die Flüssigkeit die bekannte grüngelbe Farbe des Fluoresceins annimmt. Nun wird mit der einzustellenden Silbernitratlösung titriert. Dabei trübt sich die Flüssigkeit zunächst durch ausgeschiedenes Silberchlorid und bleibt gelb gefärbt. Wenn der Titrationsgrad 50-60% überschreitet, beginnen sich an der Eintropfstelle rosafarbene Schlieren zu bilden, die sich rasch wieder auflösen. Gegen Ende muss langsam titriert und gut gerührt werden. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt flockt das zuvor fein verteilte Silberchlorid aus. Am Äquivalenzpunkt ändert sich plötzlich die Farbe, indem sich der Niederschlag deutlich rosa anfärbt. Dies fällt besonders auf, wenn man ihn absitzen lässt, ist jedoch auch in der Flüssigkeit gut wahrnehmbar. Bei meinem Versuch betrug der Verbrauch an Silbernitratlösung 20,1 ml, der Faktor derselben war somit $20 : 20,1 = 0,995$

Gehaltsbestimmung von Natriumbromid:

Man wiegt auf der Analysenwaage 150 mg des zu prüfenden Natriumbromids ab, löst es im Becherglas in 50 ml Wasser, gibt 5-8 Tropfen Fluoresceinlösung zu und titriert wie oben bis zur rosaroten Färbung des Niederschlags. Ein Milliliter 0,1 N Silbernitratlösung ist 10,29 mg Natriumbromid äquivalent.

Bei meiner Substanz, die ich einem alten Apothekenstandgefäß entnommen hatte, ergab sich ein Verbrauch von 11,5 ml. Es waren also $11,5 \times 0,995 \times 10,29 = 117,7$ mg Natriumbromid vorhanden, was einem Gehalt von 78,5 % entspricht. Daraufhin habe ich eine Probe der Substanz fein zerrieben und bei 130 °C 2 Stunden getrocknet. Die erneute Gehaltsbestimmung ergab jetzt einen Verbrauch von 14,5 ml, entsprechend 148,43 mg bzw. 98,95 %. (Das Arzneibuch schreibt einen Gehalt von 98,5-101 % vor.)

Entsorgung:

Die Silberhalogenidniederschläge werden durch mehrfaches Dekantieren ausgewaschen, getrocknet, und zur Rückgewinnung des Silbers aufbewahrt. Die Flüssigkeiten können über das Abwassernetz entsorgt werden.

Erklärungen:

Die Adsorptionsindikatoren Fluorescein und Eosin sind anionische Farbstoffe, die von Silberhalogeniden gebunden werden und dabei ihre Farbe ändern, was mit einer Deformation der Elektronenhülle des Moleküls erklärt wird. Solange noch freie Halogenidionen vorhanden sind, werden diese vom Niederschlag adsorbiert, der dadurch eine negative Ladung erhält. Erst am Äquivalenzpunkt, wenn das Halogenid vollständig ausgefällt ist bindet eine winzige Menge Silberionen an das Silberhalogenid, das dadurch positiv geladen wird. Jetzt können die negativ geladenen Farbstoff-Anionen adsorbiert werden und die Farbe des Niederschlags ändert sich.

Verwendung finden Fluorescein (0,2 %ige Lösung) und Eosin (0,5 %ige Lösung), in Mengen von jeweils 1-2 Tropfen auf 10 ml Flüssigkeit. Bei Verwendung von Fluorescein tritt ein Farbwechsel von Gelb nach Rosa ein, Eosin schlägt von Rosarot nach Blauviolett um. Eosin wird stärker adsorbiert als Fluorescein. Auch die Adsorptionskraft der Silberhalogenide für die jeweiligen Halogenidanionen ist verschieden stark, und zwar nimmt sie in der Reihenfolge Chlorid < Bromid/Thiocyanat < Iodid zu. Daraus erklärt sich, dass Eosin zur Titration von Chloriden nicht geeignet ist, da es zu früh - noch vor Erreichen des Äquivalenzpunktes - gebunden wird. Es wird daher nur zur Bestimmung von Bromiden, Thiocyanaten und Iodiden verwendet, wo es auch in schwach saurer Lösung (bis ca. 0,1 N Säure) einen scharfen Umschlag ergibt. Bei der Verwendung von Eosin ist es sogar vorteilhaft, die Untersuchungslösung mit Essigsäure leicht anzusäuern. Fluorescein ist für alle drei Halogenide einsetzbar, die Lösung muss aber, wie bei Mohr, neutral reagieren. Man titriert bis zum eben sichtbaren Farbumschlag, wobei keine Indikationskorrektur notwendig ist. Vergleichslösungen können nicht verwendet werden, da die Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit der Niederschläge stark erhöhen, wodurch diese noch schneller nachdunkeln als gewöhnlich. Nach Fajans eingestellte Silbernitratlösungen können - im Unterschied zu den nach Mohr eingestellten - ohne Korrektur auch für Analysen nach Volhard verwendet werden.

Die Bestimmung von Chlorid in starker Verdünnung (z.B. im Trinkwasser, typische Konzentrationen um 0,001 M) ist nach Fajans nicht gut möglich, da bei Ausgangskonzentrationen unterhalb 0,005 M der Indikator unscharf umschlägt. Hier sind die Methoden nach Mohr oder mit Quecksilbernitrat geeigneter. Dagegen lassen sich Bromide und Iodide noch bis zu Verdünnungen von 0,0005 M hinab gut titrieren.

Literatur:

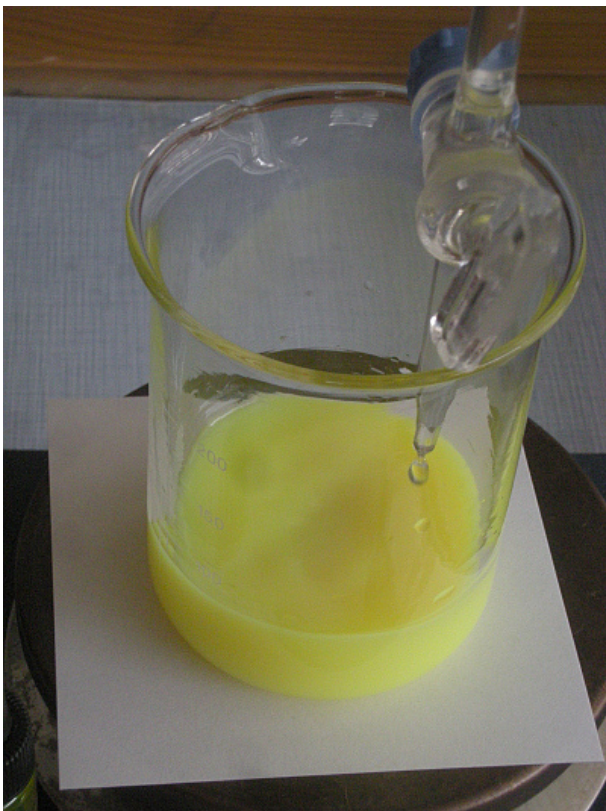
Poethke, Walter: Praktikum der Massanalyse; 2. Auflage 1980, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main; ISBN 3-87144-535-5

Artikel im Web: <http://illumina-chemie.de/massanalytische-bestimmung-von-halogeniden-nach-fajans-t3769.html>

Bilder:



Titration, Analysenlösung mit Fluorescein versetzt

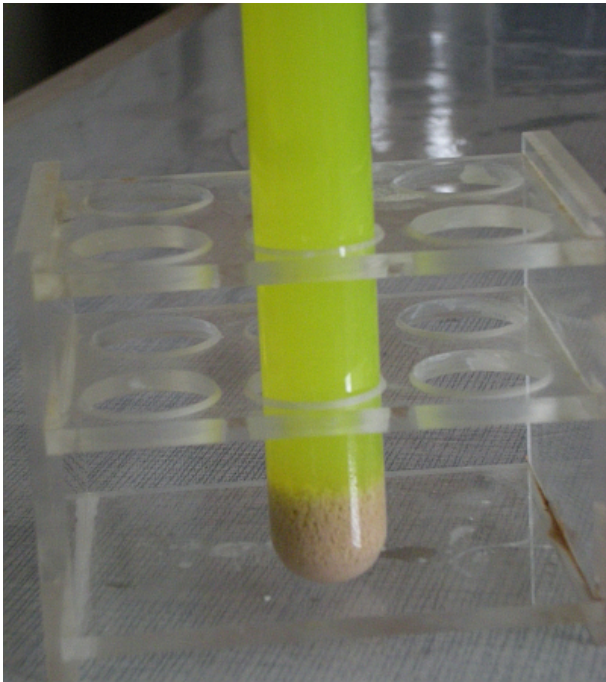




Titrationbeginn, Schlierenbildung beim Zutropfen der Silbernitratlösung



Endpunkt der Titration: Rosafarbener Niederschlag in gelber Flüssigkeit, die dadurch bräunlich erscheint



Niederschlag nach dem Absetzen im Reagenzglas zur Demonstration des Farbumschlags