

Application Bulletin

Von Interesse für: Allgemein analytische Laboratorien

A 1, 3, 11

Potentiometrische Titration von Chlorid und Bromid nebeneinander

Zusammenfassung

Wenn Chlorid und Bromid in ungefähr gleichen Stoffmengenkonzentrationen vorliegen, so können sie nach Zusatz von Bariumacetat direkt mit Silbernitrat-Lösung titriert werden. Verschiebt sich das Stoffmengenverhältnis $n(\text{Br}^-) : n(\text{Cl}^-)$ jedoch von 1 : 1 zu 1 : 5, 1 : 10, 5 : 1 oder 10 : 1, ist bei dieser Methode mit grösseren relativen Fehlern zu rechnen. Das Bulletin beschreibt ein weiteres Titrationsverfahren, das es gestattet, Bromid neben einem grossen Chloridüberschuss zu bestimmen. Die Bestimmung geringer Chloridkonzentrationen neben einem grossen Bromidüberschuss ist titrimetrisch nicht möglich.

Geräte und Zubehör

- SET/MET-Titrino 702, DMS-Titrino 716, GP-Titrino 736, GPD-Titrino 751 oder DMP-Titrino 785 oder Titroprocessor 796 mit Dosino 700 oder Dosimat 685
- Magnetrührer 2.728.0040
- Wechseinheit(en) 6.3014.223
- Ag-Titrode 6.0430.100 mit Ag₂S-Überzug und Elektrodenkabel 6.2104.020
- Pt-Titrode 6.0431.100

Reagenzien

A) Bei ungefähr gleichen Stoffmengenkonzentrationen von Chlorid und Bromid

- Titriermittel: Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$
- Bariumacetat, puriss. p.a.

B) Für Bromid neben grossem Chloridüberschuss

- Titriermittel: Natriumthiosulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Natriumformiat-Lösung, $w(\text{HCOONa}) = 25\%$
- Natriumhypochlorit-Lösung, $c(\text{NaClO}) = 1 \text{ mol/L}$
- Ammoniummolybdat-Lösung 0,5 mol/L
- Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}$

- Natriumchlorid, puriss. p.a.
- Natriumdihydrogenphosphat, puriss. p.a.
- Kaliumiodid, puriss. p.a.

Analyse

A) Simultane Bestimmung von Bromid und Chlorid

50 mL Probenlösung (geringere Probenvolumina werden mit dest. Wasser auf 50 mL aufgefüllt) werden mit 0,5 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ und 1 ... 2 g Bariumacetat versetzt. Anschliessend titriert man mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ unter Verwendung der Ag-Titrode mit Ag_2S -Überzug.

Berechnung

Man erhält zwei Äquivalenzpunkte, wobei der erste dem Bromidgehalt und die Differenz zwischen dem zweiten und ersten Äquivalenzpunkt dem Chloridgehalt entspricht.

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 7,9904 mg Br^- bzw. 3,5453 mg Cl^-

mg/L $\text{Br}^- = EP1 * C01 * C03 / C00$

mg/L $\text{Cl}^- = (EP2 - EP1) * C02 * C03 / C00$

EP1 = Titriermittelverbrauch bis zum ersten EP in mL

EP2 = Titriermittelverbrauch bis zum zweiten EP in mL

C00 = Probenvolumen in mL

C01 = 7,9904

C02 = 3,5453

C03 = 1000 (Umrechnungsfaktor in mL/L)

In der folgenden Tabelle sind die relativen Fehler aufgelistet, die sich für die verschiedenen Stoffmengenverhältnissen $n(\text{Br}^-) : n(\text{Cl}^-)$ ergaben.

Analysenbedingungen:

0,25 ... 2,50 mL der beiden Standardlösungen $c(\text{KBr}) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ in ein Becherglas pipettieren und mit dest. Wasser auf 50 mL auffüllen; Zugabe von 0,5 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ sowie ca. 1 g Bariumacetat; Titration mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$.

$n(\text{Br}^-) : n(\text{Cl}^-)$	Relativer Fehler ohne Ba^{2+}	Relativer Fehler mit Ba^{2+}
5 : 1	$\text{Br}^- +1,28\%$ $\text{Cl}^- +9,7\%$	$\text{Br}^- -1,74\%$ $\text{Cl}^- +3,3\%$
10 : 1	$\text{Br}^- -1,57\%$ $\text{Cl}^- +6,2\%$	$\text{Br}^- +0,58\%$ $\text{Cl}^- +9,1\%$
1 : 5	$\text{Br}^- +12,2\%$ $\text{Cl}^- -1,24\%$	$\text{Br}^- +2,9\%$ $\text{Cl}^- \pm 0\%$
1 : 10	$\text{Br}^- +16,1\%$ $\text{Cl}^- -2,7\%$	$\text{Br}^- +5,4\%$ $\text{Cl}^- -2,0\%$

B) Bestimmung von Bromid in Chlorid

25 mL neutralisierte Probenlösung, die höchstens 12 mg Br⁻ enthalten, werden mit 1 g NaH₂PO₄, 10 g NaCl sowie 5 mL c(NaClO) = 1 mol/L versetzt. Man erhitzt zum Sieden, gibt 10 mL w(HCOONa) = 25% zu und kocht für weitere 15 min. Nach dem Abkühlen wird die Probenlösung mit dest. Wasser auf ca. 150 mL verdünnt. Man gibt ca. 1 g KI, 25 mL c(H₂SO₄) = 3 mol/L sowie 1 Tropfen Ammoniummolybdat-Lösung zu und titriert dann das freigesetzte Iod mit c(Na₂S₂O₃) = 0,1 mol/L unter Verwendung der Pt-Titrode.

Berechnung

1 mL c(Na₂S₂O₃) = 0,1 mol/L entspricht 1,3317 mg Br⁻

$$\text{mg/L Br}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = Titriermittelverbrauch in mL

C00 = 25 (Probenvolumen in mL)

C01 = 1,3317

C02 = 1000 (Umrechnungsfaktor in mL/L)

Literatur

- Kolthoff, Belcher
Volumetric Analysis, Band II und III
Interscience Publishers, New York, London.

```

'pa
736 GP Titrino      10194  736.0012
date 1999-10-06    time 14:29      2
DET U
A
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 ul
  titr.rate             max. ml/min
  signal drift          30 mV/min
  equilibr.time         32 s
  start V:             OFF
  pause                 0 s
  dos.element: internal D0
  meas.input:           1
  temperature           25.0 °C
>stop conditions
  stop V:               abs.
  stop V                 10 ml
  stop U                 OFF mV
  stop EP                OFF
  filling rate           max. ml/min
>statistics
  status:               OFF
>evaluation
  EPC                   60
  EP recognition:       all
  fix EP1 at U          OFF mV
  pK/HNP:               OFF
>preselections
  req.ident:            OFF
  req.smpl size:        OFF
  activate pulse:       OFF
=====

```

Abb. 1: Parametereinstellungen am GP-Titrino 736 für die simultane Bestimmung von Bromid und Chlorid.

```

'fr
736 GP Titrino      10194  736.0012
date 1999-10-06    time 14:29      2
U(init)            80 mV  DET U
A
smpl size           2.5 ml
EP1                 2.531 ml      -43 mV
EP2                 4.967 ml      -212 mV
Br                 0.1012 mol/l
Cl                 0.0974 mol/l
stop V reached
=====

```

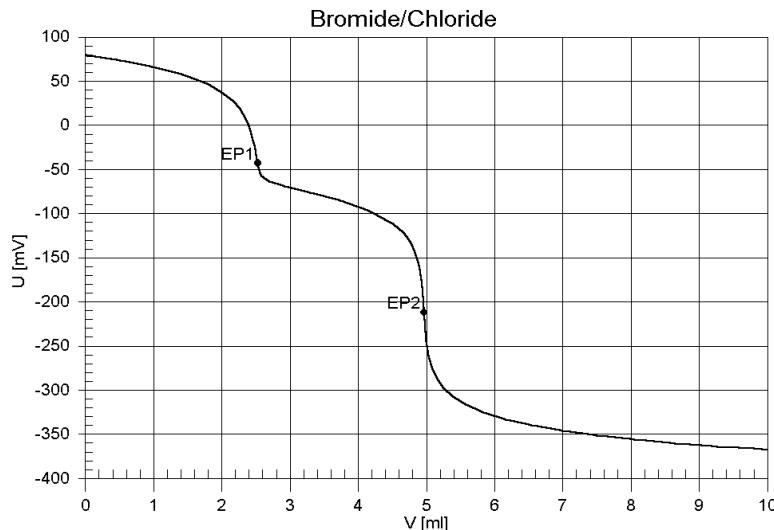


Abb. 2: Resultatblock und Titrationskurve für die simultane Bestimmung von Bromid und Chlorid [2,50 mL c(KBr) = 0,1 mol/L + 2,50 mL c(KCl) = 0,1 mol/L; Zusatz von Ba²⁺].

```

'pa
736 GP Titrino      10194  736.0012
date 1999-10-07    time 15:10      4
DET U
B
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.           10.0 µl
  titr.rate            max. ml/min
  signal drift         50 mV/min
  equilibr.time        26 s
  start V:            OFF
  pause                0 s
  dos.element:        internal D0
  meas.input:          1
  temperature          26.1 °C
>stop conditions
  stop V:             abs.
  stop V               10 ml
  stop U               OFF mV
  stop EP              9
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>evaluation
  EPC                  5
  EP recognition:      all
  fix EP1 at U         OFF mV
  pK/HNP:              OFF
>preselections
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       OFF
  activate pulse:      OFF
=====

```

Abb. 3: Parametereinstellungen für die Bestimmung von Bromid in Chlorid.

```

'fr
736 GP Titrino      10194  736.0012
date 1999-10-07    time 15:10      4
U(init)            389 mV  DET U
B
smpl size          25 ml
EP1                 4.290 ml      274 mV
Br                 0.23 g/l
stop V reached
=====

```

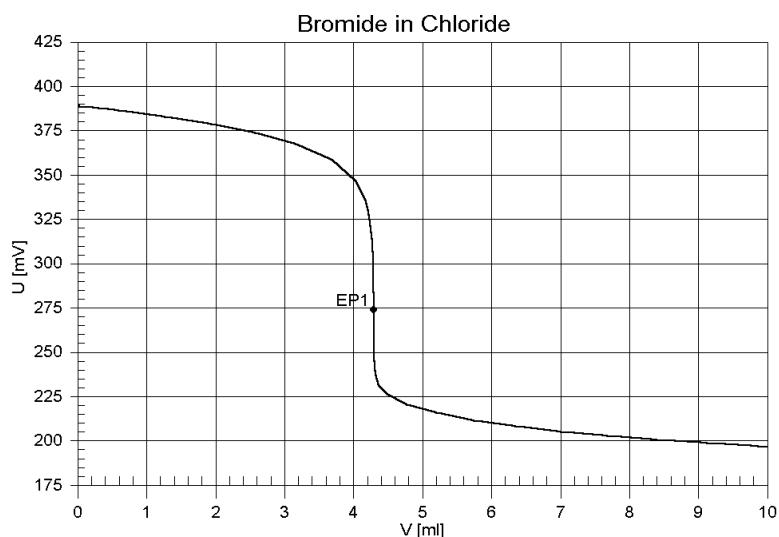


Abb. 4: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Bromid in Chlorid.