

sich später die Rechnung durch ein graphisches Verfahren ersetzen. Aus vorliegender Tabelle (Tabelle 2) ersieht man, daß, wenn man von den Voltolen absieht, Rüböl die flachste Viscositätskurve hat. Durch das Voltolisolieren tritt noch eine weitere Verflachung der Kurve ein, während $t_1 - t_\infty$ bei Rüböl 425° beträgt, erreicht diese Differenz bei voltolisiertem Rüböl 1308° . Ferner sieht man, daß das Voltolgleitöl 14 bei einer Zähigkeit von 9,5 Engler bei 50° eine ebenso flache Kurve wie das Rüböl hat. Die Kurve des Voltolgleitöls 13 ist noch flacher. Die Öle 6—9 haben bei 50° alle dieselbe Engler-Viscosität 6,8, die Öle 9—14 gleichfalls, und zwar 9,5 Engler. Ich habe diese beiden Öl-

$$\eta_t = \eta_\infty \frac{t - t_1}{t - t_\infty}$$

η_∞ = Grenzviscosität für $t = \infty$,
 t_1 = Wasserflüssigkeitspunkt,
 t_∞ = Temperatur, für die $\eta = \infty$ wird (Nullpunkt der Fluidität).

Nr.	Öl	$\eta_\infty \cdot 10^2$	t_1	t_∞	$t_1 - t_\infty$
1	Ölsäure	0,298	178°	-236°	414°
2	Voltolisierte Ölsäure	1,669	276°	-136°	412°
3	Rüböl	9,470	300°	-125°	425°
4	Voltolisiertes Rüböl	40,760	1190°	-118°	1308°
5	Rizinusöl	3,262	267°	$-103,5$	370
6	Amerikan. Mineralöl				
6,8 b/50		6,083	223°	78	301
7	Voltol I 6,8 b/50	6,268	239°	87	326
8	Voltol II 6,8 b/50	6,248	276°	113	389
9	Voltol III 6,8 b/50	4,111	266°	134	400
10	Amerikan. Mineralöl (Raffinat) 9,5 b/50	4,708	$225,5^\circ$	78,5	304
11	Voltol I 9,5 b/50	7,279	$248,5^\circ$	75,5	324
12	Voltol II 9,5 b/50	6,679	$259,4^\circ$	86,6	346
13	Voltol III 9,5 b/50	15,141	363°	93	456
14	Voltol IV 9,5 b/50	2,303	$271,5^\circ$	152,5	424

Tabelle 2.

gruppen nochmals in besonderen Kurven aufgetragen (Figg. 3 und 4). Man kann hieraus sehen, wie man durch geeignete Voltolisierung Öl schaffen kann, dessen Viscositätskurve die des Rübols an Qualität übertrifft. Die praktische Bedeutung dieser flachen Kurve liegt darin, daß man:

1. bei niedriger Lagertemperatur Reibungsarbeit spart,
2. bei höherer Temperatur Sicherheit gegen ein Abreißen des Schmierfilms und Eintreten der trockenen Reibung hat,
3. daß man sich ohne Gefahr dem Reibungsminimum weiter nähern darf als bei einem Öl mit steiler Kurve.

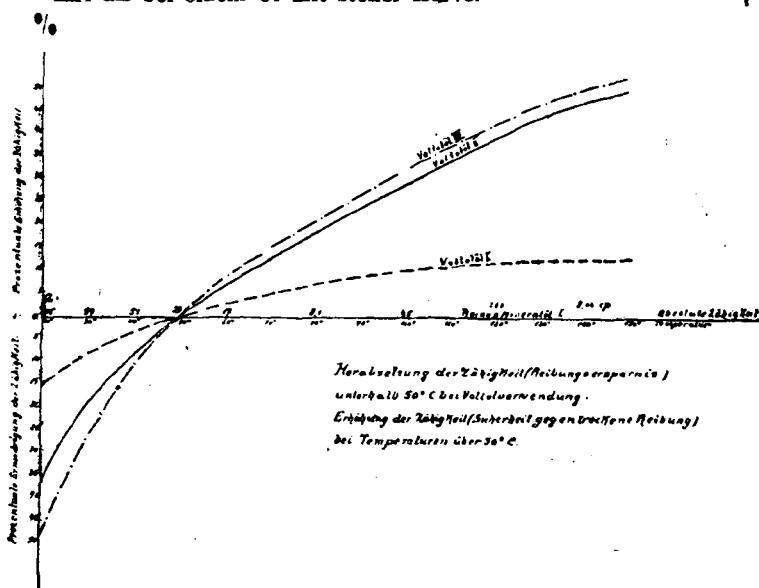


Fig. 3.

Man hat in letzter Zeit viel darüber geschrieben, welche der physikalischen Konstanten eines Öles die Schmierereigenschaften bedingen — nach Ubbelohde ist nur die absolute Zähigkeit bei der Lagertemperatur maßgebend. Von Dallwitz-Wegener hält die Lenardkraft für die entscheidende Konstante. In England mißt man jetzt neben der Viscosität noch die — oiliness — eines Schmiermittels. An anderer Stelle wird noch von Schlüpfrigkeit und Haftfestigkeit gesprochen. Nach unserer Auffassung sind sicher folgende drei Kennzeichen maßgebend für die Beurteilung eines Schmiermittels:

1. die absolute Zähigkeit bei der Arbeitstemperatur,
2. die Temperaturabhängigkeit der absoluten Zähigkeit, die durch den Wasserflüssigkeitspunkt und Nullpunkt der Fluidität des Öles gekennzeichnet wird,
3. die molekularen Kräfte zwischen Öl und Lagermetall.

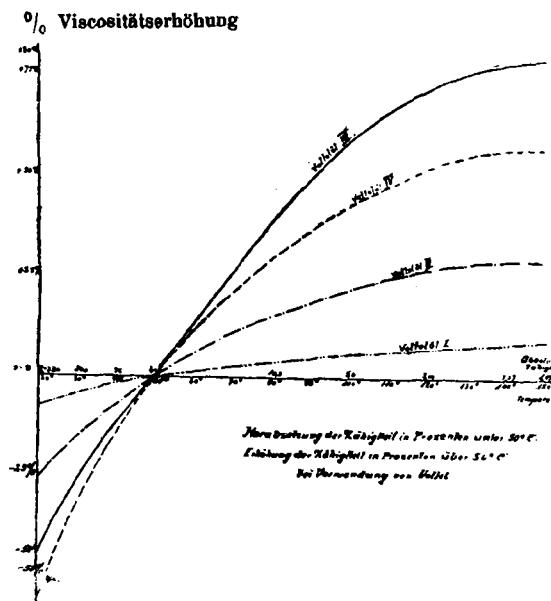


Fig. 4.

Ob zu diesen drei Kennzeichen noch andere hinzutreten, wird man erst entscheiden können, wenn eine exakte Theorie des Schmierfilms vorliegt, und wenn man die in den dünnsten Schichten des Films herrschenden lokalen Temperaturen schätzen und die auftretenden Drücke berechnen kann.

[A. 167.]

Über die elektrometrische Endpunktbestimmung.

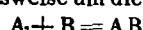
Von ERICH MÜLLER, Dresden.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für analytische Chemie.

(Eingeg. 6.7. 1922.)

Bei der allgemein üblichen Maßanalyse bestimmen wir einen in Lösung befindlichen Bestandteil durch eine Lösung eines zweiten Bestandteils genau bekannten Gehaltes, der mit dem ersten in einem genau bekannten Verhältnis reagiert.

Handelt es sich beispielsweise um die allgemeine Titrationsreaktion



so stellen wir zur Bedingung für ihre Verwendung,

1. daß es sich um eine vollständig verlaufende Reaktion handelt,
2. daß wir im Besitze eines Mittels, eines Indikators sind, der das Verschwinden von A oder das Auftreten von B anzeigt.

Strenggenommen kann ein solches Verfahren nie genau sein, denn da eben erst ein Überschuß von B A verschwinden läßt, werden wir in der Regel übertitrieren.

Genau besehen gibt es ja keine vollständig verlaufende Reaktion. Wir müssen deshalb schreiben



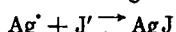
und die Titration ist zu Ende, wenn ich A und B in molarem Verhältnis zusammengebracht habe. Da sie in diesem Verhältnis reagieren, so müssen auch die wegen der Unvollständigkeit der Reaktion verbleibenden Reste im molaren Verhältnisse stehen. D. h. die Titration ist zu Ende, wenn $C_A = C_B$ ist. Ein scharfer Indikator wird mithin der sein, der den Eintritt dieses Zustandes anzeigt. Einen solchen besitzen wir in dem elektrochemischen Potential des Vorgangs, der sich bei der Titration abspielt, sofern es sich um Ionenreaktionen handelt, und diese Tatsache bildet die Grundlage der elektrometrischen Maßanalyse.

Ich bin von dem Vorstand der Fachgruppe für analytische Chemie aufgefordert worden, über die Endpunktbestimmung bei der elektrometrischen Maßanalyse zu referieren, und teile den Stoff in vier Teile:

1. Was verstehen wir unter dem elektrochemischen Potential eines Vorgangs?
2. Inwiefern ist dasselbe geeignet, den Endpunkt bei einer Titration anzuzeigen?
3. Wie läßt sich das Potential des Endpunktes bestimmen?
4. Welche Methoden der elektrometrischen Endpunktbestimmung können für die Maßanalyse praktisch verwendet werden?

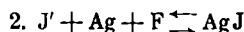
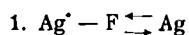
1. Was verstehen wir unter dem elektrochemischen Potential eines Vorgangs?

Ich wähle als bestimmtes Beispiel die Reaktion, welche der Titration eines Jodides mit Silbernitrat zugrunde liegt

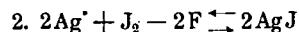
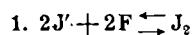


Wir können sie auf zweifache Weise in zwei elektromotorisch wirkende Teilreaktionen zerlegen.

I.



II.



Alle diese Vorgänge vermögen der Lösung eine elektrische Spannung, und zwar im Gleichgewicht die gleiche Spannung zu erteilen, die wir das Potential des Vorgangs nennen, und die für jeden Einzelvorgang durch die Gleichung von Nernst bei 18° gegeben ist:

$$\epsilon = A + \frac{0,058}{n} \log \cdot \frac{\Sigma c \text{ höhere Oxydationsstufen}}{\Sigma c \text{ niedere Oxydationsstufen}}$$

Es bedarf daher nur einer Elektrode, welche auf einen dieser Teilvorgänge richtig nach dieser Gleichung anspricht, einer Indikatorelektrode, um mit ihr das Potential des Gesamtorganges zu messen.

In unserem und analogen Fällen kann als Elektrode das Metall dienen, welches an den Vorgängen I teilnimmt (Ag) oder wo dieses auf seine Ionen nicht anspricht, das entladene Anion nach II (hier Jod) durch Vermittelung einer unangreifbaren Elektrode aus Platin.

2. Inwiefern ist das Potential geeignet, den Endpunkt der Titration zu erkennen?

Wenn ich zu einer Jodidlösung nach und nach eine Silbernitratlösung setze, also Jod mit Silber titriere, so sinkt in dem Maße, wie Jodsilber gebildet wird, die Jodionenkonzentration, während die Silberionenkonzentration steigt. Damit ändert sich nun auch das Potential der Reaktion, welches wir z. B. durch die Teilreaktionen I, 1 wie I, 2 nach

$$\epsilon = A_1 + 0,058 \log c_{\text{Ag}} = A_2 - 0,058 \log c_{\text{J}'}$$

gegeben ansehen können. Im Titrationsendpunkt ist $c_{\text{Ag}} = c_{\text{J}'}$ also die Jodion- oder Silberionenkonzentration jedenfalls eine ganz bestimmte, und damit auch das Potential, und daher kann dieses Potential als Indikator für den Titrationsendpunkt dienen, wenn wir es kennen.

3. Wie läßt sich das Potential des Endpunktes, welches wir das Umschlagspotential ϵ_U nennen wollen, bestimmen?

a) rechnerisch. Während der gesamten Titration ist festes Jodsilber zugegen. Für diesen Fall gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{J}'} = K$$

d. i. das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers. Das trifft auch im Stadium des Titrationsendes zu; hier ist aber außerdem

$$c_{\text{Ag}} = c_{\text{J}'}$$

Daraus folgt für denselben

$$c_{\text{Ag}} = c_{\text{J}'} = \sqrt{K}$$

und somit für $\epsilon_U = A_1 + 0,058 \log \sqrt{K} = A_2 - 0,058 \log \sqrt{K}$. Ist mithin K und A_1 oder A_2 bekannt, läßt sich ϵ_U berechnen.

Weiter folgt aus der voraufgehenden Gleichung

$$\epsilon_U = \frac{A_1 - A_2}{2}$$

so daß sich auch ϵ_U allein aus A_1 und A_2 berechnen läßt.

Es würde zu weit führen, hier auseinanderzusetzen, für welche Reaktionen sich diese Berechnung durchführen läßt, für welche nicht¹⁾.

Für alle Fälle, wo eine ansprechende Elektrode gefunden wird, ergibt sich weiter zur Bestimmung von ϵ_U

b) ein experimenteller Weg.

Wenn man eine Jodidlösung mit Silbernitrat titriert, ändert sich, wie erwähnt, fortgesetzt das Potential. Stellt man sich das letztere als Funktion des Zusatzes der Titerflüssigkeit graphisch dar, so erhält man nebenstehendes Bild: (s. Fig. 1).

Man erhält also eine Kurve mit einem Wendepunkt, hier x ; das diesem entsprechende Potential ist, wie sich leicht zeigen läßt, ϵ_U .

4. Welche Methoden der elektrometrischen Endpunktbestimmung können praktisch für die Massanalyse Verwendung finden?

a) Wenn ich das Umschlagspotential einer Reaktion kenne, brauche ich ja nur solange zu titrieren, bis die Indikatorelektrode dieses Potential aufweist. Ich müßte dann offenbar so verfahren, daß ich die Titerflüssigkeit portionenweise zusetze und nach jedem Zusatz das Poten-

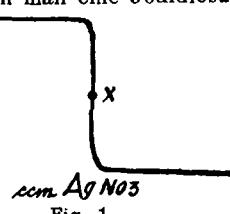


Fig. 1.

¹⁾ Erich Müller, Die elektrometrische Massanalyse, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden, S. 22.

tial bestimme. Es wäre das das nämliche Verfahren, welches ich oben beschrieb, um ϵ_U experimentell zu finden, nur mit dem Unterschied, daß ich, da ϵ_U bekannt ist, mit dem Zusatz aufhören würde, wenn ϵ_U erreicht ist. Nun sieht man aber aus dem Kurvenbild, daß kurz vor Erreichung dieses Umschlagspotentials durch den kleinsten Zusatz eine gewaltige Potentialänderung auftritt. Gerade so viel zuzusetzen, daß das Umschlagspotential nicht überschritten wird, ist kaum möglich.

Es bietet daher für die so gedachte Methode die Kenntnis des Umschlagspotentials keinerlei Vorteile, da eben dieselbe Methode auch ohne Kenntnis desselben aus dem charakteristischen Verlauf der Kurve das Ende der Reaktion anzeigt.

Das beschriebene Verfahren zur experimentellen Bestimmung des Umschlagspotentials ist also gleichzeitig eines zur elektrometrischen Endpunktbestimmung, und zwar dasjenige, welches zuerst von Behrend und Böttger angewandt wurde.

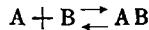
Seine Auswertung erfolgt am zweckmäßigsten in der Weise, wie ich es an folgenden Versuchswerten erläutern will, wieder für die Titration von Jodid mit Silbernitrat. In der ersten Vertikalreihe stehen die zugefügten ccm der letzteren, in der zweiten die durch dieselben an einer Indikatorelektrode aus Silber hervorgerufenen Potentiale gegen die Normalcalomelelektrode in Millivolt. Dividiert man die Änderung der Potentiale durch diejenige des Zusatzes, so erhält man die in der dritten Reihe aufgeföhrten Richtungskoeffizienten der Tangenten mit einem Maximum beim Wendepunkt.

ccm AgNO_3	ϵ
0	-284
10	260
18	216
19	196
19,60	160
19,80	-120
19,90	+42
19,95	180
20,00	230
20,04	260
20,50	824
21	344

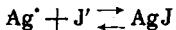
Diese Methode ist die exakte und sicherste; sie kann in allen Fällen angewendet werden, auch wenn ϵ_U unbekannt ist. Sie besitzt indessen den Nachteil, daß sie umständlich und zeitraubend ist.

Schneller zum Ziele kommt man auf anderen Wegen.

β) Anwendung einer Umschlagselektrode (Treadwell). Wie erwähnt, ist die Titration zu Ende, wenn bei einer Reaktion



$c_A = c_B$ ist. Einen solchen Zustand kann ich mir nun in gewissen Fällen auch ohne Titration herstellen, z. B. für die Reaktion



in der Weise, daß ich Wasser mit festem Jodsilber sättige; denn hier muß $c_{\text{Ag}} = c_{\text{J}'}$ sein. Tauche ich dahinein, nachdem ich durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Leitfähigkeit erhöht habe, eine Silberelektrode, so muß diese auch das Umschlagspotential der Reaktion aufweisen. Wir wollen diese Elektrode deshalb Umschlagselektrode nennen.

Verbindet man diese nun mit einer zu titrierenden Jodidlösung, in die als Indikatorelektrode ebenfalls ein Silberstab taucht, zu einem galvanischen Element, so hat, da diese ein anderes Potential besitzt als die Umschlagselektrode, dasselbe eine bestimmte EK und ein angeschaltetes Galvanometer wird ausschlagen. Titriert man nun mit der Silbernitratlösung, so wird sich das Potential der Indikatorelektrode mehr und mehr dem der Umschlagselektrode nähern, im Endpunkt der Titration ihr gleich sein. Da so die EK des galvanischen Elementes bei der Titration immer kleiner wird, wird es auch der Ausschlag des Galvanometers. Beim Endpunkt der Titration geht die Nadel desselben durch Null.

γ) Gegenschaltung des Umschlagspotentials.

Ist das Umschlagspotential einer Titrationsreaktion bekannt, so kann man folgendes Verfahren anwenden (Fig. 2).

Man schließt einen Bleisammler B durch einen Draht a b von erheblichem Widerstand kurz, von dem man mit Hilfe des Schleifkontaktes c eine Spannung abweigt, die gleich dem Umschlagspotential ist, und die am Voltmeter V eingestellt wird. Man schaltet jetzt dagegen das galvanische Element: Titrierbecher mit Untersuchungslösung und Indikatorelektrode T. B. — Normalelektrode N. E., beide durch einen elektrolytischen Heber flüssig verbunden. Dieses hat im Titrationsendpunkt eine $EK = \epsilon_U$ vor Beginn der Titration eine andere. Es wird also das eingeschaltete Galvanometer G ausschlagen; seine Nadel wird mit fortschreitender Titration sich mehr und mehr der Nullage nähern und im Moment der Beendigung diese erreichen.

Für die so gedachte elektrometrische Endpunktbestimmung ist es nur nötig, für sämtliche in Betracht kommenden Bestimmungen von Bestandteilen die Umschlagspotentiale gegen eine konstante Normalelektrode zu ermitteln. Dann ist der elektrometrische Indikator gekennzeichnet einfach durch eine Zahl und durch die zu verwendende Indikatorelektrode.

In bestimmten Fällen ist es nur noch nötig, um sich dieser Zahlen bedienen zu können, der Untersuchungslösung eine bestimmte Konzentration an dem einen oder anderen Stoff zu geben, so z. B. bei den

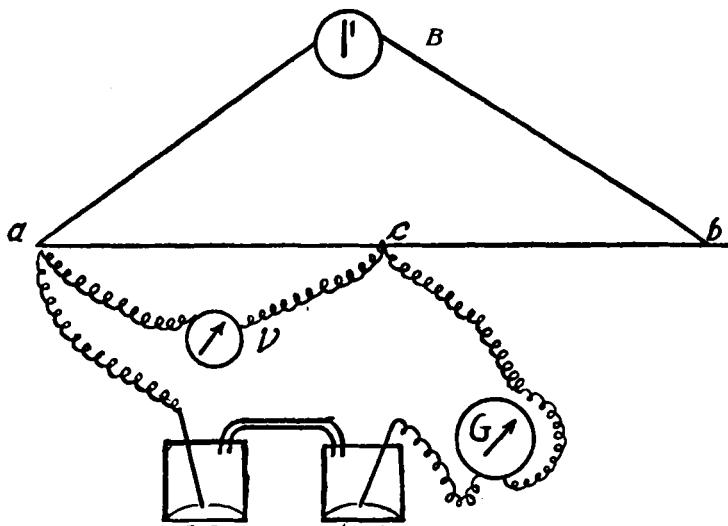


Fig. 2.

jodometrisch elektrometrischen Methoden an Jodion, bei den oxydometrischen mit Permanganat an Wasserstoffion.

In der folgenden Übersicht ist eine Reihe von Titrationsreaktionen mit Indikatorelektrode und Umschlagspotential zusammengestellt.

Reaktion	Indikatorelektrode	ϵ_U
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}' \rightleftharpoons \text{AgCl}$	Ag	+ 0,227
$\text{Ag}^+ + \text{Br}' \rightleftharpoons \text{AgBr}$	Ag	+ 0,157
$\text{Ag}^+ + \text{J}' \rightleftharpoons \text{AgJ}$	Ag	+ 0,047
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}' \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2'$	Ag	- 0,134
$3\text{Zn}^{++} + 2\text{K}_2\text{Feoc}'' \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2$	Pt	+ 0,374
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	Pt $c_{\text{H}^+} = 0,1$	+ 0,78
$+ 5\text{Fe}^{++}$		
$2\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6'' + 2\text{J}'$	Pt $c_{\text{J}'} = 0,1$	+ 0,18

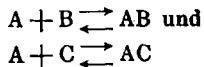
Dazu ist zu bemerken, daß die gegenzuschaltende Umschlagsspannung nicht genau innegehalten zu werden braucht. Denn sehen wir unsere Titrationspotentialkurve an, so zeigt sich, daß zwar das genaue Umschlagspotential im Wendepunkte liegt. Da aber der Bruchteil eines Tropfens der Titerflüssigkeit in dessen Nähe eine so beträchtliche Potentialänderung hervorruft, so macht es für die Genauigkeit nichts aus, ob man ein etwas höheres oder tieferes Potential benutzt.

Eine derartige Zusammenstellung müßte dann für sämtliche in Frage kommenden Titrationsreaktionen gegeben sein.

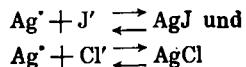
Das elektrochemische Potential als Indikator bietet gegenüber den rein chemischen Indikatoren den Vorteil der schnelleren Ausführbarkeit einer Titration, den man sich bei der Bestimmung nur eines Bestandteils im allgemeinen bei dem immerhin komplizierten Aufbau und bei den notwendigen kostspieligen Apparaturen nur bei der fortlaufenden Ausführung gleichartiger Bestimmungen zunutze machen wird, oder in besonderen Fällen, wo ein anderer Weg wesentlich umständlicher ist oder wenn wegen der Farbe der Untersuchungslösung die gewöhnlichen Indikatoren versagen.

Das Schwergewicht ihrer Anwendung liegt in der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Bestandteile.

Wenn beispielsweise ein Stoff A mit zwei Stoffen B und C nach



reagiert, so zeigen die üblichen Indikatoren regelmäßig nur den Moment an, wo beide Reaktionen beendet sind, das elektrochemische Potential dagegen in vielen Fällen die Beendigung jeder einzelnen. Haben wir z. B. in Lösung Jodid und Chlorid und titrieren mit Silbernitrat, wo die Reaktionen



nacheinander stattfinden, so zeigt die Bestimmung etwa nach Vohrad nur die Summe beider Halogene an.

Nun sind aber die Umschlagspotentiale der beiden Reaktionen gemäß

$$\begin{aligned} \epsilon_{U_1} &= A_1 + 0,058 \log \sqrt{K_1} \text{ und} \\ \epsilon_{U_2} &= A_2 + 0,058 \log \sqrt{K_2} \end{aligned}$$

wegen der Verschiedenheit der Löslichkeitsprodukte K_1 und K_2 für AgJ und AgCl verschieden. Bestimmt man hier die Potentiale bei der Titration, so erhält man eine Kurve mit zwei Wendepunkten, etwa so, wie Fig. 3: den ersten für Jod, den zweiten für Chlor, und kann so in einer einzigen Operation beide Bestandteile finden. Auch in diesem Falle läßt sich die einfachere Methode der Gegenschaltung der Umschlagspotentiale anwenden, wenn diese einmal festgelegt sind.

Fig. 3.

Das Umschlagspotential, welches für die Titration eines Bestandteils zu verwenden ist, ändert sich im allgemeinen, wenn gleichzeitig ein zweiter zu bestimmen ist. In der Übersicht sind z. B. die für die Bestimmung von Cyan sowohl allein wie für die gemeinsam mit den Halogenen zu benutzenden ϵ_U aufgeführt:

	ϵ_U	1.	2.	3.
CN' allein	- 0,134	-	+ 0,226	
CN' + J'	- 0,32	-	- 0,08	+ 0,22
CN' + J' + Cl'	- 0,32	-	- 0,11	+ 0,22

Für CN' allein gilt der Wert - 0,134, für CN' + J' - 0,32.

Das hat in folgendem seinen Grund.

Ermittelt man die Titrationspotentialkurve für Cyan allein, so erhält man das Bild A B C D E.

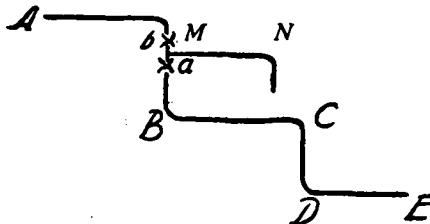
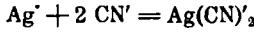


Fig. 4.

Das 1. Umschlagspotential für die beendigte $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ -Bildung liegt danach bei a.

Ist dagegen Jodid anwesend, so bekommt man die Kurve A M N, und muß infolgedessen als 1. Umschlagspotential für CN' einen oberhalb M liegenden Wert nehmen, etwa b. Den Zustand a, bei dem gemäß



$C_{\text{Ag}} = 2 C_{\text{CN}'}$ ist, den Zustand des Titrationsendes kann ich also strenggenommen hier nicht erreichen, ohne daß bereits Silberjodid fällt, und ich werde, genau besehen, bei Benutzung eines oberhalb M gelegenen Umschlagspotentials b zu wenig CN' finden, was aber bei der außerordentlich geringen Menge Silberlösung, die nötig ist, um das Potential von b auf a zu bringen, nicht ins Gewicht fällt.

Das Vorzeichen von ϵ_U hat die Bedeutung, daß man den entsprechenden Pol des Bleisammlers gegen die Indikatorelektrode zu schalten hat.

Die Benutzung der Tabelle will ich an einem Versuch zeigen.

Ich habe hier eine Lösung, welche CN', J' und Cl'' enthält, und will diese drei Bestandteile bestimmen. Ich stecke in dieselbe einen Silberdraht und verbinde sie mittels des mit Kaliumsulfat gefüllten Hebers mit der Normalelektrode. Dagegen schalte ich vom Gefäßdraht eine Spannung von zunächst - 0,32 Volt, d. h. den Minuspol gegen die Indikatorelektrode. Nun lasse ich nach Ingangsetzen des Rührers die Silberlösung einfließen, bis die Galvanometernadel durch Null geht. Die dazu verbrauchten ccm AgNO_3 entsprechen $\frac{1}{2}$ CN'.

Jetzt schalte ich dagegen - 0,11 Volt und verfahre ebenso. Die verbrauchten ccm AgNO_3 entsprechen $\frac{1}{2}$ CN' + Jod. Schließlich schalte ich auf + 0,22 Volt; die nunmehr bis zur Stromlosigkeit benötigten ccm AgNO_3 entsprechen dem CN' + J' + Cl'.

So kann man auf diesem Wege sehr schnell zu einem Resultat gelangen, welches auf andere Weise recht erhebliche Zeit in Anspruch nehmen würde.

Bezüglich der Apparatur seien noch folgende Angaben gemacht.

Als Galvanometer diente hier ein empfindliches Instrument, welches 10^{-7} Amp. anzeigt. Instrumente mit 10^{-5} bis 10^{-6} Amp. genügen auch. Der Ausschlag kann für den jeweiligen Zweck geeignet gemacht werden dadurch, daß man den Widerstand des elektrolytischen Hebers, welcher aus 2 durch ein Schlauchstück verbundene Glaskröpfchen besteht, mit einem Schraubenquetschhahn reguliert.

Als Gefäßdraht benutze ich einen einfachen Schieberrheostaten, der mit Abzweigung eingerichtet ist, dazu ein Voltmeter bis 1 Volt.

Damit man das Auge während der Titration am Galvanometer halten kann, ist an dem Hahn der Bürette eine Anschlagvorrichtung angebracht derart, daß, wenn ich nach oben drehe, Tropfen, wenn ich nach unten drehe, Strahlen ausfließen.

Die vorgeführte einfache und elegante Methode der Gegenschaltung des Umschlagspotentials ist ohne weiteres anwendbar bei der Bestim-

mung eines Bestandteils, bei der mehrerer ist sie zurzeit noch etwas unsicher. Ich konnte sie bei meinem Versuch deshalb anwenden, weil ich die Konzentration der drei Bestandteile ungefähr kannte. Trifft das nicht zu, dann liegen die Verhältnisse etwas verwickelter. Es soll dies erörtert werden für den Fall der gleichzeitigen Bestimmung von Jod und Chlor einerseits, von Jod und Brom andererseits mit $\frac{n}{10}$ AgNO_3 .

Bei der Titration von $\frac{n}{10}$ Jodid und $\frac{n}{100}$ Jodid mit $\frac{n}{10}$ AgNO_3 erhalte ich etwa die Kurven A und B, bei der von n Chlorid und $\frac{n}{10}$ Chlorid die Kurven C und D.

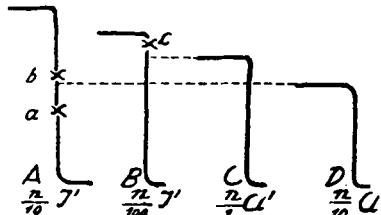


Fig. 5.

ϵ_u wäre für die Bestimmung des Jodes in $\frac{n}{10}$ $\text{J}' = a$, in $\frac{n}{10}$ $\text{J}' + \frac{n}{10} \text{Cl}' = b$, in $\frac{n}{100} \text{J}' + \frac{n}{1} \text{Cl}' = c$.

Strengegenommen müßten wir also je nach dem Konzentrationsverhältnis jedesmal für die Ermittlung von Jod ein anderes Umschlagspotential benutzen, und dazu wäre die Kenntnis dieses Verhältnisses vonnöten, was meist nicht der Fall sein wird.

Man kann nun aber annehmen oder es so einrichten, daß keiner der Bestandteile eine Konzentration über normal besitzt.

Dann benutzt man für die gleichzeitige Bestimmung von Jod und Chlor als ϵ_u für beendete Jodfällung das Potential $\text{Ag}/\text{AgCl}, n \text{KCl}$.

Da das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers = 10^{-10} ist, so ist bei solchem Potential, wo $\text{C}_{\text{Cl}'} = 1$ ist $\text{C}_{\text{Ag}} = 10^{-10}$.

Da ferner das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers = 10^{-16} ist, so ist wenn die Jodidlösung mit Silbernitrat bis zu diesem Potential titriert, ist, wo $\text{C}_{\text{Ag}} = 10^{-10}$ ist, $\text{C}_{\text{J}'} = 10^{-8}$. Zwar ist strenggenommen die Titration erst zu Ende, wenn $\text{C}_{\text{J}'} = 10^{-8}$ ist, aber für die praktisch erwünschte Genauigkeit hat das nichts zu bedeuten. Denn wenn das Jod bis auf 0,000001 Mol im Liter oder 0,0000001 Mol in dem meist verwendeten Volumen von 100 ccm entfernt ist (d. i. 0,0000127 g), so kann man ohne weiteres von einer quantitativen Fällung reden. Wie diese Rechnung zeigt, kann man gut auch das Jod allein mit diesem Umschlagspotential titrieren.

Ungünstiger liegen die Dinge bei der gleichzeitigen Gegenwart von Brom. Nimmt man hier entsprechend für die Bestimmung von Jod $\epsilon_u = \text{Ag}, \text{AgBr}, n \text{KBr}$, so berechnet sich in gleicher Weise, daß in 100 ccm 0,00001 Mol, d. i. 0,000127 g Jod, nicht bestimmt bleiben. Dies führt, wenn an sich die vorhandene Menge Jod gering ist, schon zu erheblichen prozentischen Fehlern.

Man kann jedenfalls in dieser Weise, wenn die Löslichkeitsprodukte bekannt sind, bei Fällungsreaktionen berechnen, bis zu welchen Grade der Genauigkeit die einzelnen Komponenten bei Vorliegen verschiedener Konzentrationsverhältnisse bestimbar sind.

Um die einfache Methode der Gegenschaltung der Umschlagspotentiale auf die Bestimmung mehrerer Komponenten in einer Operation anwenden zu können, wird es nötig sein, die wie eben definierten Umschlagspotentiale genau zu bestimmen.

Solange dieses nicht der Fall ist, wird man gut tun, sich der zuerst geschilderten Methode der Verfolgung des Potentials mit sukzessivem Zusatz der Titerflüssigkeit zu bedienen. Zwar ist sie umständlicher und zeitraubender, führt aber doch immer noch wesentlich schneller zum Ziele als irgendeine andere Methode.

Die elektrometrische Maßanalyse kann man heute schon mit großem Vorteil und mit einem vielfach andere Methoden übertreffenden Grade an Genauigkeit auf eine große Zahl von Stoffen anwenden.

Fast die gesamte Jodometrie und die Oxydometrie mit Permanaganat lässt sich elektrometrisch betreiben.

Es gelingt leicht die Bestimmung von Silber, Quecksilber, Zink, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel, ferner die der Halogene Jod, Brom und Chlor, des Cyans und Rhodans.

Von gleichzeitigen Bestimmungen mehrerer Bestandteile in einer Operation seien die folgenden genannt:

Blei und Zink,
Zink „ Cadmium,
Silber „ Zink,
Silber „ Blei,
Jod „ Brom,
Jod „ Chlor,

Cyan neben Jod und Chlor oder Brom,
Sulfocyan neben Jod oder Chlor,
Eisen und Vanadium.

Der analytische Chemiker wird sich in Zukunft mehr als bisher mit den Methoden der elektrometrischen Maßanalyse vertraut machen müssen; denn durch sie ist ihm ein sehr willkommenes Hilfsmittel an die Hand gegeben.

[A. 180.]

Die Veredelung der Naphthensäure.

Von Dr. FRANZ ZERNIK, Berlin-Wilmersdorf.

Vorgelesen auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig.

(Eingeg. 22.9. 1922.)

Im Roherdöl sind als lästige Verunreinigungen sauerstoffhaltige Bestandteile von Säurecharakter enthalten, die durch Auslaugen entfernt werden müssen. Man bezeichnet sie schlechthin als „Naphthensäuren“ und versteht unter diesem Namen sowohl die in Roherdöl primär vorhandenen sogenannten „Petrolsäuren“, wie die bei der Raffination des Rohöles mit Schwefelsäure durch Oxydation sekundär entstandenen „Kerosinsäuren“. Strengegenommen kommt der Name „Naphthensäuren“ aber nur den im Roherdöl enthaltenen gesättigten Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ zu. Die Naphthensäuren des Handels sind dunkle, ölige Flüssigkeiten von eigenartigem, außerordentlich widrigem, durchdringendem und lange anhaftendem Geruche. Sie beginnen bei etwa 130° zu destillieren und gehen bis etwa 380° unzersetzt über. Darüber hinaus tritt Zersetzung ein. Im Vakuum sind sie unzersetzt destillierbar. Die Destillate stellen ein gelbes Öl dar. Die Säurezahl der Naphthensäuren liegt durchschnittlich bei etwa 230° , ihre Verseifungszahl etwa $20-40^\circ$ höher. Es muß indes bemerkt werden, daß die Naphthensäuren des Handels niemals rein sind, sondern stets meist nicht unerhebliche Mengen neutraler Öle gelöst enthalten, die natürlich die Säure- oder Verseifungszahl herabdrücken. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Naphthensäuren als Carbonsäuren von Naphthenen anzusehen, also von gesättigten, ringförmigen Polymethylenen. Der mit dem Carboxyl verbundene Komplex enthält in gewissen Naphthensäuren den Pentamethylenring, in anderen den Hexamethylenring. Wenn man auch analytisch eine ganze Reihe chemisch wohl charakterisierter Säuren aus dem Säuregemisch, wie es in den natürlichen Naphthensäuren vorliegt, isolieren könnte, so ist doch die Ermittlung der Konstitution dieser großmolekularen Substanzen durch die große Anzahl der möglichen Isomeren sehr erschwert. Insbesondere gilt das auch von den neben den Naphthensäuren im Rohöl vorhandenen polymeren Polynaphthensäuren.

Entsprechend ihrem Säurecharakter bilden die Naphthensäuren mit Basen Salze. Die Alkalosalze sind leicht in Wasser löslich, und zwar hat das Natriumsalz der technischen Naphthensäure ebenso wie das Kaliumsalz Schmierseifenkonsistenz. Die Ähnlichkeit mit Schmierseife ist aber nicht nur eine äußerliche, sondern die wässrige Lösung der naphthensauren Alkalien besitzt auch ein sehr starkes Wasch- und Schaumvermögen. Das rohe naphthensaure Natrium wird deshalb in Rußland von weiteren Schichten der Bevölkerung, die sich an dem durchdringenden widerlichen Geruch nicht stoßen, zu Waschzwecken verwendet. Wenn dieser Geruch nicht im Wege stände, würde die Verwendung der Naphthensäureseifen in der Seifentechnik eine weitaus ausgedehntere sein. So aber findet die Naphthensäureseife nur beschränkte Anwendung als Zusatz zu geringwertigen Seifen. Die Salze der Naphthensäure mit den Erd- und Schwermetallen sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie haben bisher nur wenig Verwendung gefunden. Die Säure selbst dient in beschränktem Maße zur Herstellung von Putz- und Schmiermitteln, konsistenten Fetten, Bohrölen u. dgl.

Verschiedentlich hat man schon versucht, den widerlichen Geruch der Naphthensäure zu beseitigen, ist indes im günstigsten Falle immer nur zu einer mehr oder minder starken Verdeckung des Geruches gelangt. Bringt man nämlich ein nach den bisher bekannten Desodierungsverfahren gewonnenes, geruchlos erscheinendes Präparat auf die Haut, so tritt in jedem Falle über kurz oder lang der charakteristisch widerliche, lange anhaftende Geruch der Naphthensäure wieder auf. In neuerer Zeit erst ist es gelungen, eine von ihrem Geruch wirklich völlig befreite Naphthensäureseife herzustellen. Durch Destillation lässt sich nämlich die Rohsäure in eine niedrigsiedende stark riechende und eine hochsiedende praktisch geruchlose Fraktion trennen. Befreit man die aus der letzteren gewonnene Alkaliseife von den noch anhaftenden, an sich nur noch schwach riechenden unverseifbaren Anteilen, so erhält man eine absolut geruchlose Naphthensäureseife, die weder auf damit gewaschenen Geweben noch auf der Haut irgendwelchen Geruch hinterläßt. Diese völlig desodorierte Naphthensäureseife ist nach einem Gutachten von Dr. Franz Goldschmidt ein für die reguläre Verwendung in der Seifenindustrie durchaus brauchbares Produkt, namentlich bei der für die Textilindustrie wichtigen Kaltwäsche, da sie hier, soweit die emulgierende Wirkung gegen Kohlenwasserstoffe in Betracht kommt, zwischen Kokosfett und Harz steht.

Weiter konnte nunmehr auch an eine medizinische Verwendung der Naphthensäure gedacht werden. Veranlassung dazu gab eine zufällige Beobachtung. Es war nämlich bemerkt worden, daß, wenn Naphthensäure oder ihre wasserlöslichen Salze auf die Haut gelangt waren, jener widerliche, lange anhaftende Geruch sich durch Abwaschen der betreffenden Stelle mit 70%igem Alkohol leicht