

Dies zeigt also, daß Thiosulfat, das sich meistens in den technischen Präparaten besonders nach längerem Lagern immer vorfindet, keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ausübt.

Die Resultate sind etwas niedriger als die, nach dem Verfahren mit Quecksilberchlorid von B o s h a r d t und G r o b²⁾ gefundenen, jedoch geben die Verfasser selbst an, daß die Werte leicht etwas zu hoch ausfallen. Vergleichende Versuche mit dem Verfahren von K n e c h t und H i b b e r t, welche Methylenblau verwenden, fielen merkwürdigerweise sehr verschieden aus. Die Resultate nach diesem Verfahren waren um mehrere Prozente niedriger. Es scheint, daß durch das Einstreuen von festem Hydrosulfit in die Methylenblaulösung durch die momentan starke Konzentration das Methylenblau weiter als bis zur Leukobase reduziert wird. Vergleichende Versuche, bei welchen das Hydrosulfit zuerst in Lauge gelöst war, ergaben dann auch nur noch Differenzen von 0,2—0,5%.

Die bisherigen Verfahren über Titration des Hydrosulfits mit Ferrisalz³⁾ lassen die Titration immer in mineralsaurem Medium erfolgen. Es treten dabei, gerade bei der Analyse von festem Hydrosulfit, leicht Schwierigkeiten dadurch auf, daß das Hydrosulfit unter Schwefelabscheidung zersetzt wird, wodurch das Resultat stark beeinflußt wird. Auch die Anwesenheit von Thiosulfat beeinträchtigt das Resultat, selbst wenn in der Kälte titriert wird, erheblich.

Ich habe nun noch Versuche gemacht, eine mit Formaldehyd stabilisierte Hydrosulfatlösung zu titrieren. Das Verfahren wird durch den Umstand, daß bei mindestens 50° titriert werden muß, etwas ungenau, da hierbei der Endpunkt nicht so scharf erhalten wird. Um die in diesem Falle rascher erfolgende Rückoxydation des Ferrosalzes zu verzögern, gibt man vor der Rücktitration etwas leicht siedenden Petroläther zu, wodurch die Luft durch den schwereren Petrolätherdampf aus dem Titrierkolben verdrängt wird. Man kann auf diese Weise noch leicht eine Genauigkeit von 0,5% erreichen.

Zusammenfassung.

Verfahren zur Titration von Hydrosulfit unter Verwendung einer genau $1/10$ n-Ferriammoniumsulfatlösung bei Gegenwart von Essigsäure, überschüssigem Natriumacetat und Salicylsäure als Indicator in einer Kohlensäureatmosphäre, die durch Bicarbonat erzeugt wird. Zur Verwendung kommt Überschuß des Ferrisalzes, der mit alkalischer Hydrosulfatlösung, das unter Petroläther aufbewahrt wird, schnell zurücktitriert wird. [A. 51.]

Neue Apparate.

Eine neue Skala*) zur direkten p_H -Ablesung.

Von Dr. A. Hock.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan.

(Eingeg. 24. April 1926)

In den letzten Jahren hat die Reaktionsmessung in allen einschlägigen Gebieten, hauptsächlich im biologischen und biochemischen, so in ihrer Anwendung und Bedeutung gewonnen, daß ein modern eingerichteter Laboratoriumsbetrieb kaum

²⁾ B o s h a r d t und G r o b : Ch. Ztg. 37, 483 [1913].

³⁾ M o h r : Z. analyt. Ch. 12, 138 [1873]; K ö n i g und K r a u c h : Z. analyt. Ch. 19, 259 [1880]; B o l l e n b a c h : Ch. Ztg. 32, 146 [1908].

*) Dieselbe kann von der Firma F. u. M. Lautenschläger, München, Lindwurmstr. 29/31, bezogen werden.

mehr ohne die entsprechenden Meßvorrichtungen auskommen wird. Die vielen Arbeiten und Veröffentlichungen in den einzelnen Fachzeitschriften geben davon genügend Kunde. Außer in rein wissenschaftlichen Instituten bekommt die Reaktionsmessung allmählich auch den gebührenden Platz in den industriellen, praktischen Betrieben eingeräumt und wird dort als wertvolles unentbehrliches Hilfsmittel benutzt. Bis vor kurzem hat es allerdings noch an einfachen, brauchbaren Apparaten auf diesem Gebiete gefehlt; dieser Mangel konnte hauptsächlich durch den Ausbau der elektrometrischen Meßmethode, die ja immer noch das Standardmeßverfahren darstellt und durch Vervollkommnung des elektrometrischen H-Ionenapparates ziemlich beseitigt werden.

Bei der elektrometrischen Wasserstoff-H-Ionen-Messung wurde meistens bis jetzt noch die Ausrechnung der Werte aus den Meßresultaten als lästig und zeitraubend empfunden. Durch die neuere Apparatur, die die unmittelbare Milli-Volt-Ablesung gestattet (vgl. die folgende Abhandlung S. 647) und ganz besonders durch die vom Verfasser ausgearbeitete p_H -Skala⁴⁾, die im folgenden kurz beschrieben werden soll, kommt eine Berechnung ganz in Wegfall.

Die Skala gestattet aus gemessenen oder errechneten Millivoltzahlen die p_H -Werte bei entsprechenden Temperaturgraden abzulesen; sie soll der Tabellenform gegenüber den Vorzug größerer Übersicht und Handlichkeit besitzen, so daß bei einiger Übung auch rascher damit abgelesen werden kann. Besonders für praktische Betriebe, aber auch für wissenschaftliche Institute, wo fortlaufend Kontroll- und Serienmessungen ausgeführt werden müssen, ist die Skala ein wertvolles Hilfsmittel. Ihre sorgfältige Ausführung in stabiler Form (Metall) bietet dafür Gewähr.

Die Skala ist sowohl für Chinhydron als auch Platin-Wasserstoff (altes Meßverfahren) ausgearbeitet und so angeordnet, daß die eine Seite der Metallscheibe für Chinhydron — die andere für Platin-Wasserstoff gilt. Fig. 1 zeigt ein verkleinertes Bild der Skalenanordnung und zwar die Chinhydronseite. Fig. 2 gibt einen Ausschnitt davon vergrößert wieder.

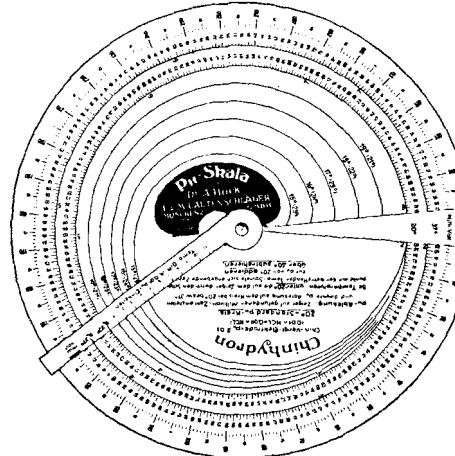


Fig. 1.

Ausführung der Skala:

Standard p_H Kreis 20°; die Werte dafür sind von 2 zu 2 M. V. auf dem Kreis eingetragen; außerdem sind für 37° die Werte im selben Sinne aufgenommen; dieser Kreis mit den Werten ist der besseren Übersicht halber rot eingetragen. Für die Temperaturgrade unter 20° und über 20° gelten nun die entsprechenden Spiralen:

Für Chinhydron: 1. Spirale für 19° und 21°
2. " " 18° " 22° → in der Skala rot
3. " " 17° " 23° eingezzeichnet
4. " " 16° " 24°
5. " " 15° " 25°

Für Pt-H: 1. Spirale für 19° und 21°
2. " " 18° " 22° → in der Skala rot
3. " " 17° " 23° eingezzeichnet
4. " " 16° " "
5. " " 15° "

Da bei Platin-Wasserstoff für die Temperaturgrade über 20° ganz geringe zunehmende Abweichungen gegenüber den entsprechenden Temperaturgraden unter 20° vorhanden sind (in der 3. Dezimale) wurden bei der 4. und 5. Spirale die entsprechenden Temperaturgrade von 24 und 25° weggelassen. Diese Temperaturen kommen auch kaum bei Messungen in Frage. Zur Ablesung der p_H -Werte für Temperaturen unter oder über 20° dient der zur Einstellung der M. V. angebrachte Zeiger, der außerdem die Temperaturkorrekturen enthält, und zwar derart, daß der Zeiger eine Einteilung in 0,01 p_H -Einheiten trägt. (Siehe Fig. 2.)

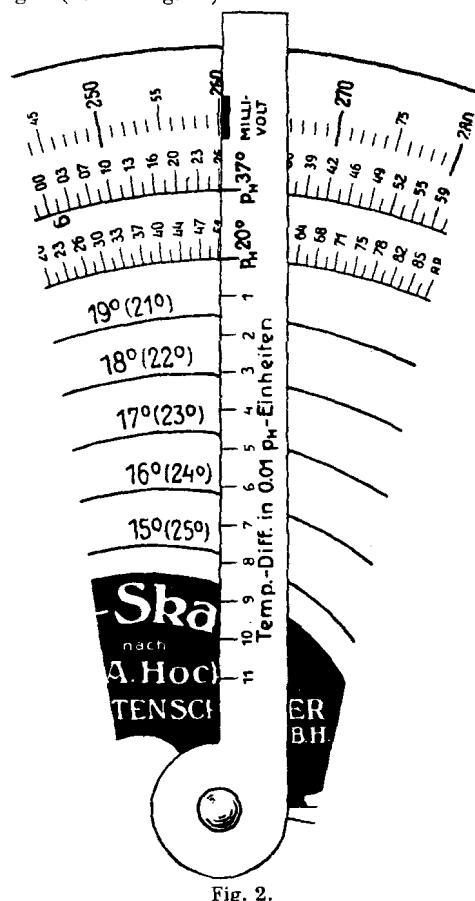


Fig. 2.

A b l e s u n g d e r p_H -W e r t e :

Für 20° und 37° direkte Ablesung der p_H -Werte auf dem entsprechenden Kreis durch Einstellung des Zeigers auf der gefundenen M. V.-Zahl (äußere Zahlenreihe der Skala — siehe Markierung auf dem Zeiger); Korrektur hier 0. Bei den übrigen Temperaturen schneidet nun bei der M. V.-Einstellung der Zeiger die Spiralen, wodurch sich ein Wert auf dem Zeiger ergibt. Man liest nun die Zahl, die sich durch den Schnittpunkt mit der entsprechenden Temperaturspirale ergibt, ab und addiert diese bei Temperatur unter 20° zum p_H -Wert des Standardkreises (20°); über 20° subtrahiert man diesen Wert.

Die Genauigkeit der Ablesung liegt bei 0,01 p_H -Einheiten ($\pm 0,005$), d. h. sie liegt innerhalb der Fehlergrenze bei p_H -Messungen, denn die Ablesegenauigkeitsgrenze mit dem elektrometrischen Apparat liegt zwischen 0,01 und 0,02 p_H -Einheiten. Der besseren Übersicht halber wurden nur die p_H -Werte von 2 zu 2 M. V. eingetragen. Die dazwischen liegenden p_H -Werte können jedoch gut interpoliert werden. Die Temperaturkorrekturzahlen auf dem Zeiger sind nur von 0,01 zu 0,01 p_H -Einheiten aufgetragen; eine Unterteilung unterblieb, da die absolute Ablesung in der 3. Dezimale keinen praktischen Wert besitzt und man bei der Zeigereinstellung ohne weiteres rasch sieht, ob auf- oder abgerundet werden muß.

1. Beispiel: Gemessen 260 M. V. bei 20° und bei 18° nach der Chinhydronmethode.

A b l e s u n g : Durch Zeigereinstellung auf 260 M. V. ergibt sich für 20° p_H 6,51; für 18° ergibt sich auf dem Zeiger

noch die Zahl 3; also 0,03 ist noch zum p_H -Wert von 20° zu addieren; p_H 18° = 6,54; bei 22° wäre bei dieser M. V.-Zahl der p_H -Wert 6,48 (6,51—0,03).

2. Beispiel: Gemessen 273 M. V. bei 16° (Chinhydron). p_H des Standardkreises (20°) 6,73 (272 M. V. = 6,71 und 274 M. V. = 6,75); Temperaturdifferenz auf dem Zeiger 7 (aufgerundet); also p_H bei 16° = 6,73 + 0,07 = 6,80.

Die Werte der Chinhydronskala gelten bei der Benutzung einer Chinhydron-Bezugselektrode nach Veibel, die als Elektrodenflüssigkeit eine 0,01 n-Salzsäure und 0,09 n-Kaliumchloridlösung enthält. Diese Vergleichselektrode ist zu Chinhydronmessungen sehr geeignet und wird in letzter Zeit sehr viel dazu benutzt.

Nimmt man als Vergleichselektrode bei Chinhydron die bekannte gesättigte Kalomelelektrode des alten Verfahrens (Platin-Wasserstoff), so kann man gleichfalls die Skala benutzen; es gilt dafür folgende durch Umrechnung gefundene Formel:

$$p_H = \varepsilon - p_H \text{ der Skala}$$

ε ist für jede Temperatur eine Konstante:

für 18°	9,900
„ 19°	9,873
“ 20°	9,845
“ 21°	9,815
“ 22°	9,788
“ 25°	9,698

Den aus der Skala unter der gemessenen M. V.-Zahl abgelesenen p_H -Wert subtrahiert man also von der ε Zahl der gleichen Temperatur.

Beispiel: Gemessen 150 M. V. bei 18°; p_H der Skala unter diesen Werten 4,63
Gesuchte p_H demnach 9,90—4,63 ist 5,27.

Man kann also auch hier bei einiger Übung ziemlich rasch den gesuchten p_H -Wert finden.

Die Werte für die Platin-Wasserstoff-Skala gelten bei Benutzung der gesättigten Kolomelelektrode als Vergleichselektrode. Die Werte für 20° und 37° sind der p_H -Tabelle von A. Yippö (Springer-Verlag) entnommen. Die Temperaturspiralen wurden eigens dazu berechnet und konstruiert. Die Ablesung mit dieser Skala geschieht auf die gleiche Art und Weise wie für Chinhydron beschrieben.

Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe des Chinhydronverfahrens und eine neue gebrauchsfertige Apparatur dazu.

Von Dr. A. Hock.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan.

(Eingeg. 15. April 1926.)

Die genaue Kenntnis der Reaktion von Lösungen und Flüssigkeiten der verschiedensten Art ist heute im Zeitalter der physikalischen Chemie in vielen Zweigen unserer Wissenschaft und ihrer Anwendungen eine unumgängliche Notwendigkeit. Neben dem rein chemischen Gebiet kommen vor allem die biochemischen und biologischen Arbeitsgebiete in Frage; in der Praxis spielt die Reaktionsmessung vor allem in der Brauerei, Brennerei, Kelterei, Leder- und Papierindustrie, dann besonders in der Landwirtschaft eine erhebliche Rolle. Während man in anderen Ländern, wie vor allem Amerika, Dänemark, Holland, Schweden schon seit vielen Jahren von der Wasserstoffionen-Konzentrationsmessung eifrig Gebrauch macht, und manch wertvoller Erfolg zu verzeichnen ist, fand diese Richtung erst in den letzten Jahren bei uns langsam Eingang; hier muß zugestanden werden, daß uns das Ausland voran ist. Erinnert sei neben den grundlegenden Arbeiten von Sörensen, Kopenhagen, hauptsächlich an das in dieser Hinsicht einzig dastehende wissenschaftlich erschöpfende Werk von W. M. Clark, Washington, „The Determination of the Hydrogen-Ions“. In Deutschland hat sich seinerzeit vor allem L. M. Michaelis hervorgetan, der durch sein Werk „Praktikum der physikalischen Chemie“ und „Die Wasserstoffionenkonzentration“ auf diesem Gebiete bekannt wurde und bahnbrechende Voraarbeit leistete. Leider ist aber auch dieser be-