

rend die Tone neben diesen Gelen noch viel unwirksame Bestandteile enthalten. Im Rohzustande weisen die Bleicherden eine zusammenhängende Oberfläche auf, wirksam für Farbstoff und Pflanzenkolloid; das von feinen Kapillaren durchsetzte Innere ist allein wirksam für Farbstoffe und deshalb für ihre Adsorption von großer Bedeutung.

Da bei den Tönen beim Erhitzen auf 300–400° ein konstitutioneller Eingriff nicht nachweisbar ist, so ist die Steigerung der Aktivität offenbar nur darauf zurückzuführen, daß die Partikelchen teilweise von adsorbiertem Wasser befreit werden, wodurch die Oberfläche befähigt wird, andere Adsorptive aufzunehmen. Bei den Tönen findet sich diese Steigerung sowohl bei Pflanzenöl wie bei Farbstofflösungen; bei Fullererden und Edelerden nur bei Pflanzenölen.

Weiter muß man annehmen, daß zwischen 400 und 500°, bevor noch der Zerfall des Moleküls stattfindet, die ursprüngliche Feinstruktur der Partikelchen unter Erweiterung der Kapillaren zerstört wird. Diese Verkleinerung der Oberfläche veranlaßt bei den Farbstoffadsorptionen den steilen Abfall der Adsorptionskurve. Bei der Adsorption im Pflanzenöl äußert sich dies als kleiner Anstieg. Wenn nun bei 600° der Zerfall des Tonmoleküls erfolgt und die Hauptmenge des Wassers ausgetrieben ist, ist von dem ursprünglichen Gebilde nur noch das Gerüst, d. h. ein Hohlraumssystem vorhanden, dessen Oberfläche zwar, absolut genommen, kleiner ist als das des Ausgangsproduktes, dafür aber durch Erweiterung der Kapillaren für die Adsorption der Pflanzenkolloide günstiger geworden ist.

Diese Erscheinungen treten nur bei den Tönen auf, weil diese beim Erhitzen besonderen chemischen Veränderungen ausgesetzt sind. Bei den Fullererden treten diese Erscheinungen nicht auf, dementsprechend ist auch der Verlauf der Aktivität ein anderer. [A. 287.]

## Analytisch technische Untersuchungen.

### Die Anwendbarkeit potentiometrischer Titrierungen in der technischen Analyse<sup>1)</sup>

VON FRIEDRICH L. HAHN, Frankfurt a. M.

Versuche von A. Krutsch, Helene Déguisne,  
G. Weiler und E. Hartleb.

(Eingeg. 20. Sept. 1926)

Bei jeder maßanalytischen Bestimmung ändert sich in der titrierten Lösung die Konzentration an Stoff und Reagens stetig aber sehr ungleichförmig, nämlich derart, daß die durch gleich große Reagenszusätze verursachte Konzentrationsänderung in der nächsten Umgebung des Endpunktes unvergleichbar viel größer ist, als vorher und nachher. Sie wird bei gewöhnlichen Titrationen unmittelbar oder nach Zusatz eines Indicators an einer in der Lösung eintretenden sichtbaren Veränderung erkannt, wie Umfärbung, Trübung oder Klärung; wo dies nicht möglich ist, wird sie durch Tüpfeln festgestellt. Eine ganze Reihe von Reaktionen aber, die an sich für maßanalytische Verfahren durchaus geeignet wären, müssen ungenutzt bleiben, weil es keinen brauchbaren chemischen Indicator für die Konzentrationsänderung der beteiligten Stoffe gibt. Es ist nun in zahlreichen Fällen möglich, Konzentrationsänderungen dadurch zu bestimmen, daß man eine Elektrode aus geeignetem Material in die Lösung eintaucht

und die Änderung des Potentials dieser Elektrode gegen die Lösung ermittelt. Die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahren, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll<sup>2)</sup>, stehen seit langem fest, viele auf andere Weise kaum zu lösende Aufgaben können damit rasch und sicher bewältigt werden. Selbst dort aber, wo eine optische Endpunktsbestimmung möglich ist, besitzen die potentiometrischen Verfahren noch einen Vorteil, der in einzelnen Fällen von sehr großem Wert sein kann,

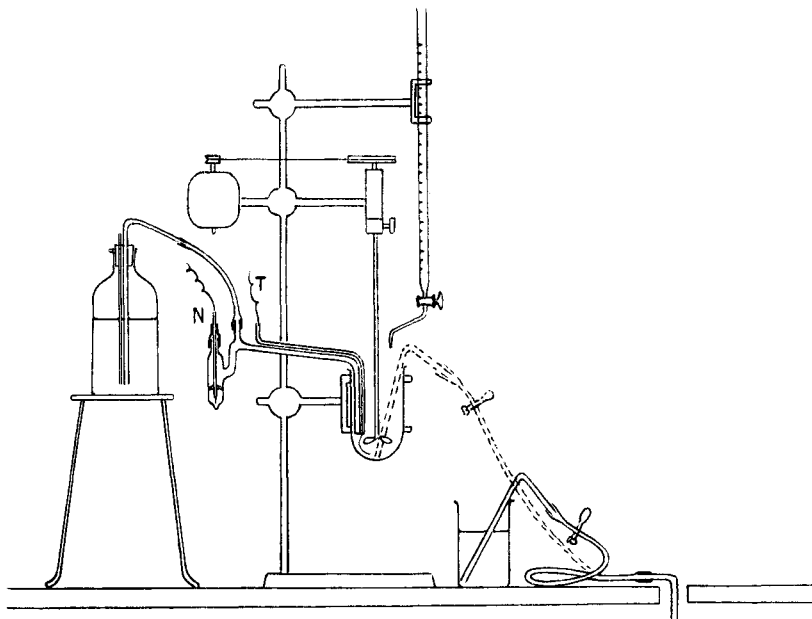


Fig. 1. Titriereinrichtung.

Das Heberrohr zum Ausspülen des Titrierbechers führt unmittelbar in die Abwasserleitung, oder, wenn die Lösungen wertvolle Stoffe enthalten (AgCl, CCl<sub>4</sub> mit Jod), in eine Sammelflasche mit Absetzvorrichtung.

z. B. bei gerichtlichen Untersuchungen: die Festlegung des Endpunktes bleibt nicht der immer etwas subjektiven Abschätzung des eingetretenen „Umschlags“ überlassen, sondern der Endpunkt wird aus einer Reihe zusammengehöriger Zahlen ermittelt, deren Meßgenauigkeit ziffernmäßig angebbar ist.

Wenn trotz aller dieser unverkennbaren Vorteile die potentiometrischen Titrierungen sich bisher nur an vereinzelt Stellen in technischen Laboratorien einführen konnten, so liegt dies wohl vornehmlich daran, daß die zu ihrer Ausführung erforderliche Apparatur zwar aus den üblichen Mitteln eines wissenschaftlichen Laboratoriums zusammengestellt und von jedem in physikalischen Messungen nicht ganz Unerfahrenen leicht bedient werden konnte, daß man sie aber nicht unbesorgt der Luft eines chemischen Laboratoriums und der Bedienung durch technische Hilfskräfte aussetzen durfte. Dieser Mangel ist jetzt dadurch behoben worden, daß die Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. auf meine Anregung hin sich zum Bau einer äußerst handlichen und zweckmäßigen Anordnung entschlossen hat. Es sei daher im folgenden der Gang einer potentiometrischen Bestimmung, die Anordnung der neuen Apparatur und einige neu ausgearbeitete Analysenverfahren kurz geschildert.

Fig. 1 zeigt die Titrieranordnung. Da Titrierbecher, Rührer und Elektroden am besten fest in der einmal erprobten günstigen Lage zueinander gelassen werden, wird der Titrierbecher nach Beendigung einer Bestimmung nicht durch Aus-

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

<sup>2)</sup> Sie sind ausgezeichnet dargestellt in: E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, bei Th. Steinkopff in Dresden.

gießen entleert, sondern (punktiert gezeichnet) ein Heberrohr in ihn eingesenkt und durch Öffnen des Quetschhahnes und mehrmaliges Nachspülen der Becher ausgewaschen. In den Becher tauchen die Titrierelektrode T und das Heberrohr einer Vergleichselektrode N; die zwischen diesen beiden Elektroden herrschende Potentialdifferenz wird während der Bestimmung verfolgt. Nachdem, wie unten zu besprechen, der übliche Verschuß der Vergleichselektrode durch Pfropfen festgedrückten Filtrierpapiers einmal zu schweren Störungen geführt hatte, wurde das Heberrohr durch ein eingeschmolzenes

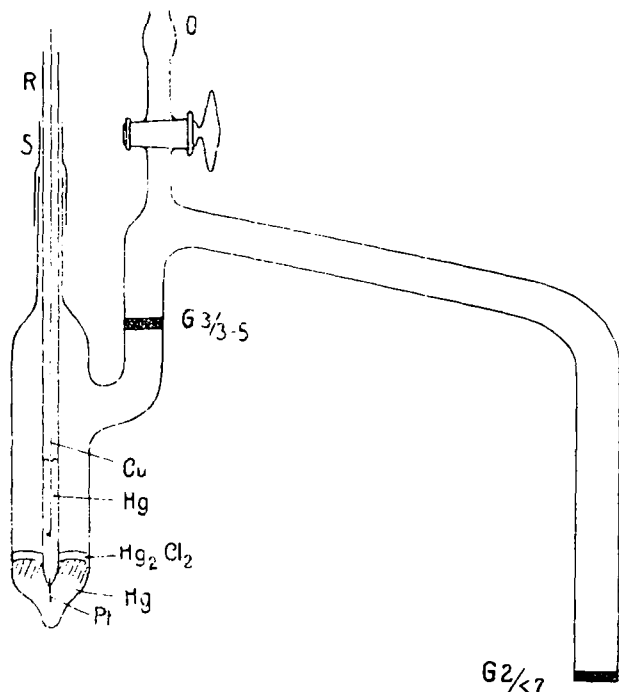


Fig. 2. Normalelektrode mit eingeschmolzenen Filterplatten und Nachlauf. (Jenaer Geräteglas.)

Das zur Stromzuführung dienende Rohr R aus gewöhnlichem Glas mit eingeschmolzenem Platindraht wird durch den Schlauch S abgedichtet und tiefer, als der Übersichtlichkeit halber gezeichnet, in das Gefäß eingeschoben. Man braucht dann nur wenig Quecksilber. Die Platte G 3 3/5—5 hält etwa aufgewirbeltes Kalomel zurück. An die Olive O wird eine Vorratsflasche mit etwa  $\frac{1}{10}$  n-KCl-Lösung angeschlossen und während der Titrationen der Hahn geöffnet, so das ein schwacher Flüssigkeitsstrom das Eindringen von Titrierlösung in das Heberrohr verhindert.

Jenaer Filterplättchen verschlossen; dies hat sich dann so vorzüglich bewährt, daß später nur noch Elektroden der in Fig. 2 gezeichneten Form verwandt wurden\*). Die elektromotorische Kraft der so gebildeten Kette wird durch Gegenschaltung in der üblichen Weise gemessen. Fig. 3 zeigt die Schaltung schematisch, Fig. 4 in der tatsächlichen Anordnung. Von einer konstanten elektromotorischen Kraft (Bleisammler) wird durch einen Spannungsteiler (Gefällsdraht) ein meßbarer Bruchteil abgezweigt, der gegen die zu messende Potentialdifferenz geschaltet und so lange verändert wird, bis daß das Nullinstrument N Stromlosigkeit anzeigt. Als Maß für die Kompensationsspannung dient entweder die Einstellung des Spannungsteilers oder der Ausschlag eines angelegten Spannungsmessers V. Die Messung der Potentialdifferenz nach jedesmaligem Reagenszusatz ergibt eine Reihe von Wertepaaren, aus der der Endpunkt gefunden werden kann.

Vom Nullinstrument ist genügende Empfindlichkeit bei möglichst großem Widerstand zu fordern, ferner unbedingt, daß es sich ohne langes Schwingen einstellt, mechanisch unempfindlich ist und leicht abgelesen werden kann. Alle diese Anforderungen erfüllt ein Milliampereometer, das von Hartmann & Braun als Schalttafelinstrument für Fernthermometer gebaut wird. Bei

einem Widerstand von rund 1000 Ohm entspricht 1 Teilstrich 0,66—1 Millivolt. Da die Ausnutzung der vollen Spannungsempfindlichkeit selten erforderlich ist, werden im allgemeinen 10 000 oder 100 000 Ohm vorgeschaltet. Diese Widerstände sind in dem benutzten, ebenfalls von Hartmann & Braun gebauten Kompensationsapparat gleich eingebaut.

Er stellt äußerlich einen glatten Kasten aus poliertem Holz dar, in dem alle empfindlichen Teile, Kontakte usw., vor den

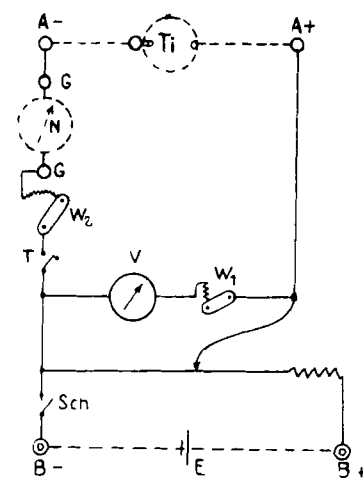


Fig. 3.

Kompensationschaltung.

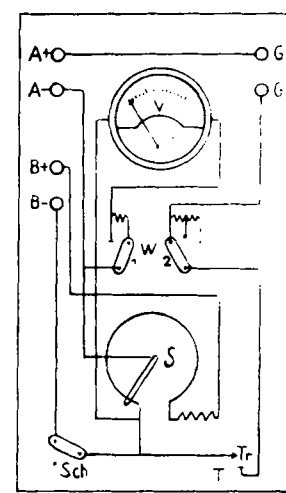


Fig. 4.

Kompensationseinrichtung.

Gestrichelt: Die nicht im Schaltungskasten eingebaute Teile, Titrierbecher Ti, Nullinstrument N, Bleisammler E.

Einwirkungen der Laboratoriumsluft geschützt, dicht abgekapselt liegen. Nach außen ragen nur:

Die Klemmenpaare A (vgl. Fig. 4) zum Abschluß der Analyse (Titrier- und Normalelektrode), B für die Batterie, G für das Galvanometer (Nullinstrument). — Eine Handkurbel zur Bedienung des Spannungsteilers S, der aus einem spiralförmig und kreisförmig gelagerten Gefällsdraht besteht. — Der Schalter Sch zum Anlegen der Batterie und der Taster T für das Galvanometer. Dieser ist höchst zweckmäßig so eingerichtet, daß ein kurzer Druck den Strom vorübergehend, Druck und leichte Drehung ihn dauernd schließt. — Die Schalter W<sub>1</sub> und W<sub>2</sub> für die Widerstände zu Voltmeter und Nullinstrument.

Das fest eingebaute Millivoltmeter kann dadurch auf einen Meßbereich von 1,5 Volt (1 Teilstrich = 20 Millivolt) oder 0,15 Volt (1 Teilstrich = 2 Millivolt) eingestellt werden. Die Vorschaltwiderstände zum Nullinstrument ermöglichen es, in allen Fällen, auch bei Titrationen mit gegengeschaltetem Umschlagspotential, den Ausschlag innerhalb der Teilung zu halten und, wenn nötig, gegen Schluß die Empfindlichkeit zu erhöhen.

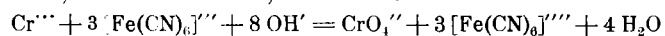
Eine Bestimmung verläuft nun wie folgt: Man schließt Akkumulator, Nullinstrument und Analyse an (bei Reihenbestimmungen bleibt die Schaltung selbstverständlich fest), legt alle Widerstände vor und schließt die Schalter. Den Ausschlag am Nullinstrument bringt man durch Drehen der Kurbel zum Verschwinden. (Wird durch Drehen der Kurbel der Ausschlag größer statt kleiner, so sind Titrier- und Hilfelektrode an den A-Klemmen umzupolen). Man liest die Spannung am Voltmeter ab, gibt dann Reagens zu, bis das Nullinstrument wieder merklich ausschlägt, kompensiert wieder durch Drehen der Kurbel und notiert Volumen, Reagens und Spannung. Dies tut man zunächst in größeren Intervallen, später schreitet man um je 0,2—0,1 ccm fort. Nur beim Erproben eines neuen Verfahrens wird man dabei die Messungen in Abständen von je 0,1 ccm über ein größeres Gebiet ausdehnen müssen; hat man eine Titration bereits ein paarmal durchgeführt, so merkt

\*) Bezugsquelle auch für sonstige Apparateile: O. Emmenrich, Frankfurt a. M., Feldbergstr. 47.

man an der eintretenden Potentialänderung, wie weit man noch ungefähr vom Endpunkt entfernt ist und kann bis dahin größere Reagensmengen zusetzen. Werden die Ausschläge am Nullinstrument zu klein, so legt man weniger Widerstand vor; beträgt die Potentialdifferenz weniger als 150 Millivolt und sind die Änderungen klein, so geht man zum kleinen Meßbereich des Voltmeters über. In dieser Weise erhält man in wenigen Minuten eine Zahlenreihe, aus der der Endpunkt in der unten bei den einzelnen Beispielen angegebenen Weise errechnet werden kann. Messung und Rechnung bieten für jeden Laboranten, der an der Analysenwaage wägen und eine Gewichtsanalyse ausrechnen kann, nicht die geringsten Schwierigkeiten. Selbstverständlich kann man, wenn es sich um bereits bekannte Verfahren handelt, die Ausführung der Analysen noch wesentlich vereinfachen, indem man gar nicht den Potentialverlauf aufnimmt, sondern von vornherein am Kompensator das Potential einstellt, das die Titrierelektrode am Umschlagspunkt annimmt. Man erhält dann am Anfang der Bestimmung einen Ausschlag am Nullinstrument und läßt nun einfach so lange Reagens zufließen, bis dieser verschwunden ist, bzw. gerade eben seine Richtung ändert. Dann liest man die verbrauchte Reagensmenge ab. Diese Art der Titration unterscheidet sich also von der rein chemischen Endpunktsbestimmung nur dadurch, daß man nicht das Titriergefäß, sondern das Galvanometer beobachten muß, um den Endpunkt zu erkennen und daß man deshalb besser die Titrierlösung nicht umschwenkt, sondern mechanisch rührt. Meist sind die Potentialänderungen am Umschlagspunkt so groß, daß auch auf diese Weise, selbst bei wechselnder Konzentration an Nebenbestandteilen auf einen Tropfen  $\frac{1}{10}$  n-Lösung sichere Ergebnisse erhalten werden; wo höhere Genauigkeiten erstrebt werden, z. B. wenn es sich um Bestimmung kleinster Stoffmengen durch Titration mit äußerst verdünnten Lösungen handelt, wird man stets Potentialkurven aufnehmen. Es ist ein beträchtlicher Teil der bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren mit dieser Apparatur durchgeprobt worden, und sie hat sich dabei vorzüglich bewährt. Wie leicht es aber ist, auf diese Weise neu auftretenden Anforderungen zu genügen, sei nun an dem Beispiel einiger neu ausgearbeiteter Analysenverfahren gezeigt.

#### Die unmittelbare Bestimmung von Chrom(III)-salz.

Chromat kann leicht jodometrisch bestimmt oder potentiometrisch durch Eisen(II)-salz gemessen werden. Wenn aber zur Bestimmung von Chrom(III)-salz dieses erst durch Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge zu Chromat oxydiert, dann der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd verkocht und schließlich das Chromat auf die eine oder andere Weise bestimmt wird, so bedeutet dies einen erheblichen Aufwand an Zeit, Heizung, Arbeit und bringt eine ganze Reihe von Fehlerquellen mit sich. Dies legte den Wunsch nahe, unmittelbar die Oxydation des Chrom(III)-salzes zu Chromat meßbar zu machen. Da Ferricyanid in alkalischer Lösung kräftig oxydierend wirkt, wurde versucht, die Reaktion



für diesen Zweck zu verwerten. Es zeigte sich in der Tat, daß Chromit bei kräftigem Überschuß an starker Natronlauge gut oxydiert wurde, aber selbst bei erhöhter Temperatur ein wenig zu langsam. Der Gedanke, einen Stoff zwischenschalten, der von Ferricyanid rasch oxydiert wird und seinerseits wieder das Chromit sofort oxydiert, führte zu einem vollen Erfolg: eine Spur

Thalliumsalz, Bruchteile eines Milligramms, genügt, um die Reaktion unmeßbar schnell ablaufen zu lassen. Es ist dabei nicht erforderlich, ja nicht einmal günstig, bei jeder Bestimmung von neuem Thallium zuzugeben; die Mengen, die vermutlich als  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  an Becher und Rührer hängen bleiben, genügen vollauf. Der Verbrauch an Thallium spielt also keine Rolle. Titriert man Chrom(III)-salz in warmer überschüssiger Natronlauge mit  $\frac{1}{10}$  n-Ferricyanid unter Verwendung eines Platindrähtchens als Titrierelektrode gegen die Hilfelektrode  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{n} \cdot \text{KCl}$ , so erhält man z. B. folgende Zahlen.

ccm Reagens	0	4,6	4,7	4,8	4,9	5,1
Millivolt	— 320	— 255	— 235	+ 170	+ 210	+ 240
Änderung			20	405	40	

Die größte von 0,1 ccm Reagens bewirkte Potentialänderung erfolgt zwischen 4,7 und 4,8 ccm, und da die beiden benachbarten Differenzen viel kleiner und praktisch gleich sind, ist das Mittel zwischen diesen Werten, also 4,75 ccm, der Endpunkt. Man sieht ferner, daß die Potentialdifferenz in unmittelbarer Nähe des Endpunktes ihr Vorzeichen ändert; da die durch 0,1 ccm bewirkte Potentialänderung hier so außerordentlich groß ist, 405 Millivolt, ist es belanglos, ob das Umschlagspotential genau 0 oder um einige Millivolt davon verschieden ist. Man kann einfach die Kalomelektrode als Umschlagselektrode verwenden und über einen Vorschaltwiderstand, einen Tastschalter und das Nullinstrument mit der Titrierelektrode (Platindraht) verbinden. Für den Anfang der Titration, wo die Ausschläge sonst zu groß wären, braucht man den Vorschaltwiderstand von 50 000—100 000 Ohm. (Diesen kann man sich übrigens leicht selbst anfertigen: man füllt etwas feines Kohlepulver in eine Glascapillare und kittet mit Siegelack zwei Zuführungsdrähte ein; der Widerstand kann in gewissen Grenzen durch leichtes Klopfen verändert werden.)

Die zu verwendenden Lösungen sind:

Natronlauge von 50%. Man braucht zu der Bestimmung ziemlich viel davon, kann aber zu ihrer Bereitung gewöhnliches, technisches Ätznatron verwenden; auch wenn sie aus reinem Natriumhydroxyd hergestellt ist, muß sie vor der Analyse oder bei der Bereitung oxydiert werden. Man löst 500 g Ätznatron und 50 g KCl in 500 ccm Wasser und fügt auf dem Wasserbad so lange Ferricyanidlösung hinzu, bis eine deutlich gelbrote Farbe bestehen bleibt. Dann erhitzt man weiter einige Stunden auf dem Wasserbad oder kurz über freier Flamme, wodurch der Überschuß an Ferricyanid zerstört wird. Zum Gebrauch läßt man die Lauge auf dem Wasserbad stehen und gießt die jeweils benötigten Mengen vom Bodensatz ab; sollte von diesem etwas in den Titrierbecher kommen, so schadet dies durchaus nichts.

Kaliumferricyanid,  $\frac{1}{10}$  normal. Der Gehalt der Lösung eines reinen Salzes in guten, glattflächigen Kristallen ist ohne weiteres bekannt; will man sie einstellen, so verwendet man entweder Chromalaun, oder da dessen Zusammensetzung nie ganz sicher ist, besser Kaliumbichromat, das man in schwefelsaurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Gibt man dies vorsichtig zu, so daß sich in der Kälte die Farbe der Überchromsäure hält, dann ist bereits nach einmaligem Eindampfen die Lösung brauchbar. Selbstverständlich kann, wo Reihenanalysen auszuführen sind, jede beliebige, einmal analysierte Chrom(III)-lösung als beständiges Urmaß dienen.

Thalliumsulfat, -nitrat oder -chlorid, 0,1—1 mg im Kubikzentimeter, in einem Tropffläschchen aufzuheben.

Die zu analysierende Chromlösung soll nicht zu verdünnt sein, damit man der Natronlauge kein zu großes Volumen Wasser zufügt. Zur Analyse bringt man in den Titrierbecher soviel von der warmen Natronlauge, daß der Platindraht und das Rohr der Quecksilberelektrode eintauchen, fügt ein paar Tropfen Thallium hinzu und nun so lange Ferricyanid, bis der

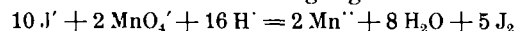
Ausschlag am Galvanometer nahezu verschwunden ist. Ist zu viel Ferricyanid hineingekommen, so nimmt man den Ausschlag durch Zugabe von noch etwas Thallium oder sehr verdünnter Chrom(III)-Lösung weg, die man am besten in kleinen Tröpfchen mit einem fein ausgezogenen Glasstab zufügt. (Ein voller Tropfen  $\frac{1}{16}$  n-Lösung bewirkt schon einen sehr beträchtlichen Ausschlag.) Dann fügt man 5 ccm der zu analysierenden Chrom(III)-Lösung hinzu und läßt nun Ferricyanid zufließen. Zunächst bleibt der Ausschlag unverändert, dann wird er größer. Dies ist das Zeichen dafür, daß man sich dem Endpunkt nähert. Man läßt nun das Reagens langsamer zufließen, wenn der Ausschlag wieder kleiner zu werden beginnt, tropfenweise. Ist er bis auf wenige Teilstriche zurückgegangen, so überbrückt man den Vorschaltwiderstand und titriert nun tropfenweise zu Ende, bis ein Tropfen die Richtung des Ausschlages umkehrt.

Für die nächste Bestimmung ist nur nötig, einen Teil des Becherinhaltes abzuhebern und etwas neue Natronlauge nachzufüllen; der Galvanometerzeiger wird dann so unmittelbar in der Nähe des Nullpunktes stehen, daß man unmittelbar Chromlösung zugeben und titrieren kann. Hat man die Natronlauge nicht zuvor in der angegebenen Weise oxydiert, so muß man vor jeder einzelnen Bestimmung durch Zugabe von Ferricyanid den Galvanometerzeiger in unmittelbare Nähe des Nullpunktes bringen<sup>3)</sup>. Die Bestimmung läßt sich ganz außerordentlich schnell durchführen, besonders seit sich gezeigt hat, daß der deshalb vorgeschriebene Zusatz von Kaliumchlorid ein Ansteigen des Galvanometerausschlages etwas vor dem Endpunkt bewirkt. Hierdurch wird die Gefahr des Übertitrierens vollkommen beseitigt, die sonst recht groß ist, weil der Rückgang des Ausschlages sehr plötzlich erfolgt.

Im Anfang kam es vor, daß nach einer Reihe vorzüglich verlaufener Bestimmungen plötzlich das Galvanometer auf große Reagenszusätze nicht mehr recht ansprechen wollte. Kurzes Ausspülen des Bechers mit verdünnter Säure stellte meist die alte Empfindlichkeit wieder her; dafür wurde aber nun kein scharfer Endpunkt mehr gefunden, sondern ein sichtlicher Überschuß an Ferricyanid immer wieder allmählich aufgebraucht. Es zeigte sich schließlich, daß der übliche Verschluß der Normalelektrode durch Papierpfropfe daran schuld war. Die Oberfläche der Pfropfe wurde durch die warme, starke Lauge in eine steinharte Schicht verwandelt, die kaum noch Strom durchließ; die Säure lockerte sie zwar wieder auf, brachte aber dafür organische Stoffe in die Lösung, die nun ebenfalls oxydiert wurden. Seit als Verschluß der Elektroden Glasfilterplatten benutzt werden, haben sich nie die geringsten Schwierigkeiten ergeben. Die oben beschriebene Elektrodenform hat sich dauernd so ausgezeichnet bewährt, daß ihre Anwendung allgemein empfohlen werden kann.

#### Die Bestimmung von Jodid neben anderen Halogeniden.

Titriert man eine saure Jodidlösung mit Permanganat, so verrät sich die Beendigung der Reaktion



<sup>3)</sup> Einige wenige Versuche mit ein paar Tropfen Chrom- und Ferricyanidlösung genügen, um deutlich zu erkennen, wie weit ein kleiner Überschuß eines der Stoffe die Einstellung ändert, wie genau (oder richtiger: wie wenig genau) man daher die Einstellung des Galvanometers beachten muß. Es ist nicht möglich, die Bestimmung so einfach zu beschreiben, wie sie nach den ersten paar Übungsanalysen verläuft.

durch einen so ausgeprägten Potentialsprung, daß auf diese Weise Bruchteile eines Milligrammes Kaliumjodid noch bestimmt werden können<sup>4)</sup>. Kommen aber mehr als 2 Mol Bromid oder 20 Mol Chlorid auf 1 Mol Jodid, so wird die Potentialkurve in der Gegend des Umschlagspunktes stark abgeflacht (man vergleiche Kurve I und III in Fig. 5) und dadurch der Endpunkt schwer erkennbar. Da nun gerade die Bestimmung kleinster Jodidmengen neben viel Chlorid neuerdings eine er-

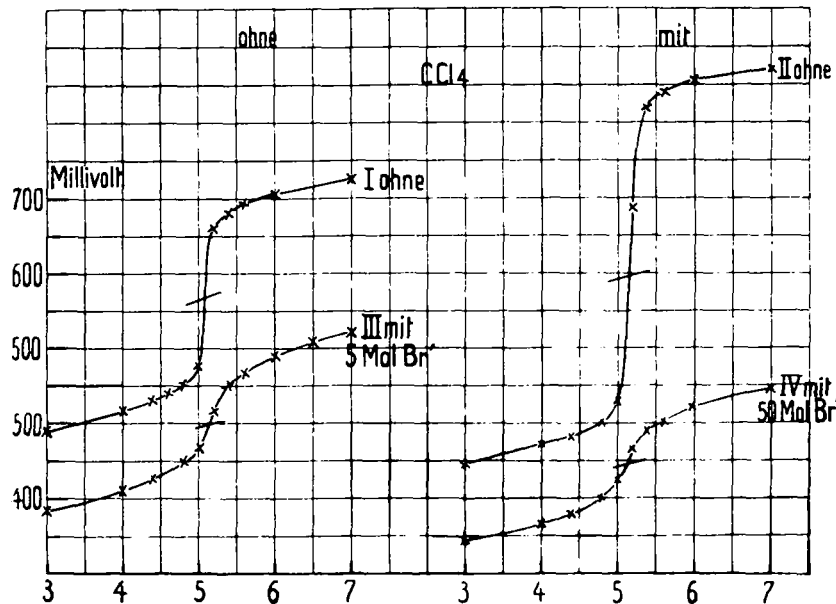


Fig. 5. Messung von Jodid mit Permanganat.

Damit die Kurven sich nicht decken, sind III und IV um 100 Millivolt nach unten verschoben.

höhte Bedeutung gewonnen hat<sup>5)</sup>, wurde das Verfahren erneut überprüft. Zunächst ist zu bemerken, daß auch Potentialänderungen der in Kurve III gezeichneten Form vollkommen sicher ausgewertet werden können, wenn man sich von der weitverbreiteten Ansicht frei gemacht hat, daß der Endpunkt höchstens auf die am Umschlagspunkt zugegebene Menge Reagens genau festgelegt werden kann, eine Ansicht, die dazu führt, die Reagenszusätze unnötig klein und, was für die Auswertung besonders störend ist, von unregelmäßiger Größe zu bemessen. Titriert man mit  $\frac{1}{50}$  n-Permanganatlösung mit einem Platindraht als Titrierelektrode in schwefelsaurer Lösung (etwa  $\frac{1}{10}$  n oder noch verdünnter), so erhält man z. B. folgende Potentiale (Kurve III):

ccm Permanganat	$v =$	2	4	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	6,5
Potentiale (Millivolt)	$\varepsilon =$	365	410	450	465	515	550	565	605
Potentialänderungen	$\Delta \varepsilon =$				15	50	35	15	
2. Differenzenquotienten	$\Delta^2 \varepsilon =$					+35	-15		

Den Endpunkt findet man, indem man das Volumen berechnet, bei dem der zweite Differenzenquotient gleich Null wird, also die Strecke zwischen 5,0 und 5,2 ccm im Verhältnis 35 : 15 teilt. Der Endpunkt ist daher

$$5,0 + 0,2 \cdot \frac{35}{35 + 15} = 5,14 \text{ ccm.}$$

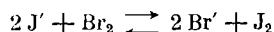
<sup>4)</sup> Kolthoff, Rec. Trav. chim. P. B. 40 (1921) 532 und andere.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. Steffen's, Ztschr. angew. Chem. 39, 1098 [1926].

<sup>6)</sup> Gibt man stets gleiche Mengen Reagens zu, dann ist es natürlich überflüssig, die Potentialänderungen durch Multiplikationen mit einem konstanten Faktor auf 1 ccm zu beziehen; man kann sie unmittelbar als Differenzenquotienten bezeichnen.

Diese Berechnung ist allerdings nur bei flach verlaufenden Kurven zulässig; bei steil verlaufenden ist, wenn der in diesem Fall leicht erkennbare Endpunkt noch genauer festgestellt werden soll, anders zu verfahren<sup>7)</sup>.

Weiter als bis zu einem Verhältnis von etwa 10 Mol Bromid oder 100–200 Mol Chlorid auf 1 Mol Jodid kommt man mit der verbesserten Auswertung der Beobachtungen allein nicht, dagegen mit einem Kunstgriff, der auf Grund einer einfachen theoretischen Überlegung gefunden werden konnte. Potentialbestimmend ist bei Gegenwart größerer Mengen von Bromid (für Chlorid gilt eine völlig gleichartige Überlegung) offenbar das Gleichgewicht der Reaktion



Je größer die Konzentration an Bromid und an freiem Jod, um so mehr wird in der Gegend des Endpunktes trotz unzersetzten Jodids auch freies Brom vorhanden sein, so daß der Umschlag verwaschen wird. Hat man also viel Bromid in der Lösung, dann muß man die Konzentration an Jod niedrig halten, und das kann man erreichen, indem man der zu titrierenden Lösung noch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel für Jod hinzufügt, z. B. Tetrachlorkohlenstoff. Wegen des großen Unterschiedes in den Verteilungskoeffizienten von Brom und Jod muß dadurch die Bildung freien Broms weitgehend vermindert werden. Kurve II und IV zeigen die außerordentlich starke Wirkung des Zusatzes; durch zahlreiche Vergleichsanalysen wurde festgestellt, daß stets die gleiche Menge Permanganat verbraucht wird, wenn Jodid allein, oder mit Zusätzen bis zu 50 Mol Bromid oder 600 Mol Chlorid titriert wird. Dieses kann sicher in noch viel größeren Mengen vorhanden sein, wie die folgenden Zahlen zeigen:

$v =$	4,8	5,0	5,2	5,4	Endpunkt <sup>8)</sup>
$\varepsilon =$	405	425	530	560	
$\Delta_1 =$	20	105	30		$5,0 + \frac{0,2 \cdot 85}{85 + 75} = 5,11$
$\Delta_2 =$		+ 85	- 75		

Man sieht, daß der Potentialschritt zwischen 5,0 und 5,2 seine Nachbarn so weit überragt, daß die Meßgenauigkeit noch erheblich gesteigert werden könnte.

<sup>7)</sup> Zur rohen Abschätzung genügt folgendes: Man gibt in der Umgebung des Endpunktes stets gleiche Mengen Reagens hinzu und mißt nach jedem Zusatz das Potential. Ist ein Potentialschritt zwischen zwei Messungen wesentlich größer als seine beiden Nachbarn, so ist die Mitte der beiden ihn begrenzenden Volumina der Endpunkt. Sind dagegen zwei Potentialschritte wesentlich größer als alle andern, so ist der dazwischenliegende Maßpunkt die bessere Annäherung für den Endpunkt.

Beispiele:

I.	$v =$	13,3	13,4	13,5	13,6	
	$\varepsilon =$	135	160	420	460	
	$\Delta_1 =$		25	260	40	
	Endpunkt:	13,45 ccm.				
II.	$v =$	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7
	$\varepsilon =$	170	200	350	470	500
	$\Delta_1 =$		30	150	120	30
	Endpunkt:	13,50.				

Das Verfahren versagt bei stark unsymmetrischen Potentialkurven, wie sie z. B. bei der Titration von Zinn(2)-salz mit Permanganat auftreten, wo nach dem Umschlag nur noch ganz geringe Potentialänderungen erfolgen. Hier ist aber der Endpunkt so scharf erfaßbar, daß auch ohne Interpolation jede gewünschte Genauigkeit durch Anwendung verdünnter Maßlösung erreicht werden kann. — Eine ausführliche Theorie der Endpunktsbestimmung wird an anderer Stelle gegeben werden.

<sup>8)</sup> Die Rechnung ist hier schon nicht mehr ganz genau, der Endpunkt liegt ungefähr bei 5,13 ccm.

## Messung von Säuren und Basen.

Auf Wasserstoffionen spricht die Wasserstoffelektrode an; sie ist für die Messung von Säuren und Basen der empfindlichste und allgemeinste Endanzeiger. Aber für Reihenanalysen in technischen Betrieben wird sie nur vereinzelt angewendet werden können, weil ihre Bedienung immerhin einen erheblichen Aufwand an Zeit und Sorgfalt erfordert. Auch die Chinhydronelektrode, in ihrer Anwendung wesentlich einfacher, hat noch Mängel, z. B. daß sie im alkalischen Gebiet nur etwa bis  $p_H = 8$  brauchbar ist. Metalle in Berührung mit ihren Oxyden sprechen ebenfalls auf Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration an<sup>9)</sup>. Wir haben versucht, säureempfindliche Elektroden aus Mischoxyden, wie Magnetit, Chromchromat, Bleichromat und ähnlichem herzustellen. Die Schwierigkeit besteht darin, dichte und dabei leitende Überzüge der Elektrodenoberfläche zu erhalten. Am besten bewährt hat sich schließlich folgende Herstellung einer Elektrode: Einen etwa 1 mm dicken Eisendraht schmirgelt man zunächst ab, taucht ihn in eine gesättigte Lösung von Bleinitrat, der ein wenig Zink- oder Kadmiumnitrat zugesetzt ist, trocknet ihn in der Flamme eines großen Teclubrenners und erhitzt ihn

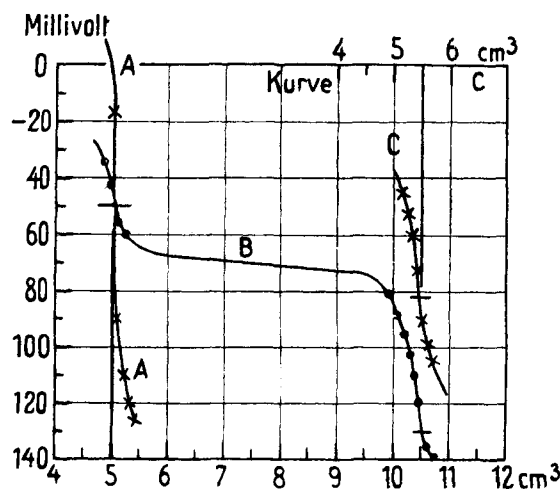


Fig. 6.

unmittelbar anschließend darin, bis das anfangs deutlich wahrnehmbare gelbbraune Bleioxyd zu einer gleichmäßigen schwarzen Schicht verschmolzen ist. Nach dem Abkühlen taucht man ihn noch 2–3 mal in die Lösung und erhitzt wieder. Der Draht hat dann eine glatte schwarze, mechanisch sehr widerstandsfähige Oberfläche. Er spricht auf Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration so gut an, daß man an einer solchen Elektrode starke wie schwache Säuren, ja sogar Salzsäure und Essigsäure nebeneinander titrieren kann. Allerdings muß dann die Vergleichselektrode so gewählt werden, daß man den kleinsten Meßbereich, also die größere Empfindlichkeit des Voltmeters verwenden kann. Geeignet ist ein Kupferdraht in einer Aufschlämmung von Kupfer(1)-jodid in Kaliumchloridlösung. Sein Potential ist etwa um 170 Millivolt negativer als die Kalomelektrode. Daß man beide Wendepunkte dann sehr deutlich erkennt, geht aus den folgenden Zahlen und Kurven hervor.

<sup>9)</sup> Hg + HgO ist von Pinkhoff angewandt worden; eine Elektrode aus (stets oxydhaltigem) Antimon schlagen Uhl und Kestranek vor, Monatshefte 44, 29 [1923]. Sie spricht im alkalischen Gebiet etwas langsam und nicht sehr sicher an.

Elektroden: Verbleiter Eisendraht gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{—KCl}$   
Messung von Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

$v =$	0	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6 ccm
$\varepsilon =$	-60	-130	150	170	250	280	300	310 Millivolt
$\Delta_1 =$		20	20	80	30	20	10	
$\Delta_2 =$			+60	-50				

Endpunkt: 6,25. Methylorange 6,3 (leicht übertitriert).

Messung von Essigsäure mit  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

$v =$	0	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9 ccm
$\varepsilon =$	-140	220	230	250	290	300 Millivolt
$\Delta_1 =$		10	20	40	10	
$\Delta_2 =$			+20	-30		

Endpunkt: 4,74. Wiederholung 4,73 ccm. Phenolphthalein: 4,8 ccm.

Elektroden: Verbleiter Eisendraht gegen  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{J}_2\text{—KCl}$ .  
Salzsäure A und Essigsäure C allein und zusammen B. (Fig. 6.)

Man sieht deutlich, wie trotz der veränderten Kurvenform die Wendepunkte bei der Messung des Gemisches dieselben Umschlagsvolumina anzeigen, wie bei den Einzelmessungen. [A. 271.]

## Eine neue Methode zur Trennung von Kupfer und Quecksilber

von Dr. J. KRAUSS, Hohenheim.

Württ. Landesanstalt für Pflanzenschutz.

(Eingeg. 17. Sept. 1926.)

Zu den Aufgaben des im Pflanzenschutzdienst tätigen Chemikers gehört unter anderem die Kontrolle der in seinem Betrieb angewandten Pflanzenschutzmittel, denn es ist klar, daß nur ein möglichst gleichbleibender Gehalt der Mittel an wirksamen Stoffen zusammen mit gleichbleibender physikalischer Beschaffenheit (Feinkörnigkeit, Löslichkeit usw.) den Erfolg bei Anwendung in der Praxis gewährleisten kann. Bei der Mehrzahl der Firmen, welche heute den Markt mit Pflanzenschutzmitteln versorgen, ist allerdings keine Gefahr vorhanden, daß die einmal empfohlenen Mittel eine gewollte Veränderung in der Zusammensetzung erfahren, aber es gibt Mittel, deren fabrikmäßige Herstellung in immer gleicher Beschaffenheit auf Schwierigkeiten stößt. Hier gilt es im Interesse der verbrauchenden Landwirtschaft einen heilsamen Druck auszuüben.

Die in letzter Zeit immer mehr aufkommenden Trockenbeizen zur Bekämpfung der Getreidekrankheiten bestehen in der überwiegenden Mehrzahl aus Verbindungen der längst als fungicid bekannten Metalle Kupfer oder Quecksilber, entweder für sich allein oder vielfach in Kombination. Zum Teil werden noch Verdünnungsmittel oder sogenannte Träger angewandt, und zwar in der Regel feinpulverige Silicate, wie Bolus oder Talkum.

Die Bindung der Metalle kann eine anorganische oder eine organische sein. Zu der letzteren kann man auch die nicht ionisierten komplexen Verbindungen rechnen. Außerdem wäre noch in bezug auf die verschiedene Löslichkeit zu unterscheiden zwischen wasserlöslich, säurelöslich und unlöslich. Da aber hierin Übergänge vorhanden sind, müßte man sich bei der Ermittlung der entsprechenden Daten auf eine bestimmte, festgelegte Arbeitsweise einigen.

Organisch gebundenes Quecksilber läßt sich, wie ich in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt habe, in den Beizmitteln Upulun und Germisan durch Kochen mit ver-

dünnter Salzsäure abspalten. Bei Tillantin muß das Kupfer aus der organischen Bindung durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure abgespalten werden, wobei man den Vorgang zweckmäßig durch Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt. Das in der Trockenbeize Abavit B enthaltene unlösliche Mercurijodid kann ebenfalls durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt werden. Hat man nun durch Ausziehen mit Wasser, oder mit Säure, oder durch Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure Lösungen erhalten, in denen man Kupfer und Quecksilber bestimmen soll, so wäre es das einfachste, die Trennung auf dem Wege der Elektrolyse zu vollziehen. Es verfügt aber nicht jede Anstalt über die hierzu notwendige Ausrüstung aus Platin.

Die Methode von Gerhard und Rath<sup>2)</sup>, die auf der Unlöslichkeit des Mercurisulfids in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 beruht, gibt nach meiner Erfahrung zu niedrige Werte für Quecksilber. Fachgenossen haben ähnliche Erfahrungen gemacht; es scheint das Mercurisulfid in der Salpetersäure von der angegebenen Konzentration doch etwas löslich zu sein. Der Fehler macht sich hauptsächlich dann bemerkbar, wenn, wie das bei Trockenbeizen vorkommt, viel Kupfer neben wenig Quecksilber zu bestimmen ist. Die Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür<sup>3)</sup> gibt, wie schon bei der Beschreibung der Methode angegeben, stets zu niedrige Werte. Funcke<sup>4)</sup> trennt Quecksilber von Kupfer, indem er in die mit Ammoniak übersättigte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch nur Quecksilber gefällt werden soll; das Filtrat säuert er an, fällt wieder mit Schwefelwasserstoff, und verwandelt das abgeschiedene Kupfersulfid mit ammoniakalischem Mercuricyanid in Kupferoxyd. In Gmelin-Kraut<sup>5)</sup> findet sich noch eine weitere Trennungsmethode, welche darauf beruht, daß das Kupfer mit Nitroso- $\beta$ -Naphthol abgetrennt wird. Die beiden letztgenannten Methoden habe ich nicht nachgeprüft, weil ich erst auf sie aufmerksam wurde, als ich schon damit beschäftigt war, eine neue Methode auszuarbeiten. Die Methode, wie sie nachstehend beschrieben ist, beruht darauf, daß das Kupfer zu der Cuproform reduziert und mit Rhodanamon als Rhodanür gefällt wird. Die Methode stammt von Rivot<sup>6)</sup>; die von ihm zur Reduktion verwandte schweflige Säure habe ich durch eine chlorammoniumhaltige Hydroxylaminsulfatlösung ersetzt. Unter den angegebenen Verhältnissen bleibt alles Quecksilber in Lösung.

### Erforderliche Lösungen:

1. Lösung von 53,5 g Chlorammonium und 3 g Hydroxylaminsulfat (von Merck, für wissenschaftliche Zwecke).
2.  $\frac{1}{10}$  n-Rhodanamonlösung (7,61 g Rhodanamon zum Liter, für den vorliegenden Zweck braucht der Titer nicht gestellt zu werden).
3. Bromlauge aus 5 ccm Brom + 50 ccm Natronlauge D. A. B. V (s = 1,168 — 1,172).

### Ausführung der Trennung:

1. Die Lösung (= 200 ccm), welche bis zu 0,15 g Quecksilber und bis zu 0,15 g Kupfer enthalten darf, wird neutralisiert. (Man gibt vorsichtig Lauge zu, bis ein

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 162.

<sup>3)</sup> Dass., S. 141.

<sup>4)</sup> Über das Verhalten der Kupferoxydsalze gegen Quecksilbercyanid. Dissert. Bern 1896, S. 17.

<sup>5)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie (1914), Bd. II, S. 500 u. 713; s. a. Ztschr. angew. Chem. 1896, 596.

<sup>6)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 155.

<sup>1)</sup> Krauss, Nachdosierung von quecksilberhaltigen Beizmitteln für Getreide, Ztschr. angew. Chem. 1925, S. 1088.