

Analytisch-technische Untersuchungen

Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung: Vorführung einer konduktometrischen Sulfatbestimmung in siedender wässriger Lösung.

Von Dr. GERHART JANDER, Göttingen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 23. Mai 1929 zu Breslau.
(Eingeg. 1. Juli 1929.)

Inhalt: Nach einer kurzen Besprechung des Verhältnisses der neueren, physikalisch-chemischen Titrierverfahren zu den älteren Methoden werden die Grundlagen der potentiometrischen und der konduktometrischen Maßanalyse kurz zusammengefaßt. Es folgt eine Erörterung des Verhältnisses dieser beiden Verfahren zueinander. Danach wird auf die Entwicklung der Leitfähigkeitstitation zu einer ebenfalls visuellen Methode übergegangen und ihre praktische Anwendbarkeit an dem Beispiel einer Sulfatbestimmung in siedender Lösung gezeigt.

Zu den gewissermaßen klassischen Verfahren der Maßanalyse, welche von Gay-Lussac, Marguerite, Bunsen, Mohr, Volhard und anderen geschaffen worden sind, sind in den letzten Jahrzehnten weitere Methoden hinzugekommen, die auf physikalisch-chemischer Grundlage beruhen: die elektrometrische Maßanalyse und die Leitfähigkeitstitation. Bei der ersten wird die Spannung verfolgt, welche eine passend gewählte, in die Lösung eintauchende Indikatorelektrode während der fortschreitenden Titration gegen die Lösung zeigt; bei der Leitfähigkeitstitation hingegen wird die Änderung der Leitfähigkeit beobachtet, die sich ergibt, wenn zu der zu titrierenden Lösung anteilweise Reagens hinzugesetzt wird. Durch diese beiden Methoden wird der Anwendungsbereich titrimetrischer Bestimmungen beträchtlich erweitert; man bedient sich ihrer natürlich nur dann, wenn die bewährten älteren Verfahren nicht zum Ziele führen oder ein umständlicheres Arbeiten erfordern.

Bei den erwähnten klassischen Methoden wird durch den Indikator der Endpunkt der Titration als einzelner Punkt aus dem Titrationsverlauf herausgegriffen. Bei den beiden physikalisch-chemischen Titrierverfahren jedoch erhält man durch die graphische Darstellung der Spannungs- bzw. Leitfähigkeitsänderungen ein vollständiges Bild des Titrationsverlaufes. Infolgedessen ist nicht selten die Möglichkeit gegeben, mehrere Stoffe gleichzeitig durch eine einzige Titration zu bestimmen.

Vielfach ergänzen sich Konduktometrie und Potentiometrie in glücklicher Weise; es gibt eine ganze Anzahl von Fällen, wo das eine Verfahren zum mindesten besser zum Ziele führt als das andere. So sind z. B. die Bedingungen für die Konduktometrie ungünstig, wenn neben dem zu bestimmenden Ion eine zu große Menge anderer Elektrolyte vorhanden ist, weil hierdurch die Leitfähigkeitsänderungen im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit zu klein werden können, um hinreichend steile Leitfähigkeitskurven zu ergeben. Die Potentiometrie jedoch arbeitet unter solchen Verhältnissen infolge der Verwendung charakteristischer, nur auf die zu bestimmende Ionenart ansprechender Indikatorelektroden normalerweise noch ausgezeichnet.

Andererseits können z. B. Ammoniak bzw. Ammonsalze wegen der dabei eintretenden Vergiftung der platinerten Platinelektrode potentiometrisch nicht direkt titriert werden; ferner sind sehr schwache Säuren (z. B. Borsäure) und Phenole potentiometrisch schlecht oder nicht mehr titrierbar, konduktometrisch in vielen Fällen dagegen noch recht gut. Für manche Ionenarten, wie Kalium, Erdalkalien, Phosphat, Sulfat usw., gibt es keine Indikatorelektroden, die eine direkte potentiometrische Titration gestatten. Bei manchen Bestimmungen stellt sich auch die Spannung gerade am Äquivalenzpunkt nur langsam ein, so daß sich die Dauer einer Titration in solchen Fällen vergrößert. Man kann zwar, wenn der

Anfang eine Potentialkurve festgelegt ist, den Wendepunkt berechnen, doch kommt das für die Praxis nicht in Frage. In gewissen Grenzen ist auch eine graphische Extrapolation möglich, wenn man die Kurve kurz vor und kurz nach dem Wendepunkt festgelegt hat, wo die Bedingungen für eine schnellere Einstellung des Potentials günstiger sind. Dabei ist zu bedenken, daß es sich hierbei um logarithmische Kurven handelt, deren Verlauf extrapoliert werden muß. Bei der Leitfähigkeitstitation braucht der Äquivalenzpunkt nicht selbst gefaßt zu werden, wie üblicherweise bei der Potentiometrie, sondern es wird stets durch Verlängerung zweier gerader Linien auf ihn extrapoliert. Infolgedessen wird die Leitfähigkeitstitation weniger von einer langsamen Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes beeinflusst, da sie den Bereich der langsamen Reaktion in der Nähe des Äquivalenzpunktes überspringen kann. Des weiteren gestattet sie aus ähnlichen Gründen noch eine Reihe von Reaktionen titrimetrisch zu verwenden, bei denen z. B. ein für andersartige Bestimmungsmethoden nicht hinreichend schwerlöslicher Niederschlag entsteht. Hierunter fällt u. a. die Titration des Kaliums in wässriger Lösung mittels Natriumperchlorat bei einer Temperatur von 0°.

Eine nicht unbedeutende Überlegenheit der Potentiometrie bestand aber darin, daß sie für die entscheidenden Messungen ein mit dem Auge abzulesendes Meßinstrument benutzt und bei der Methode mit geschaltetem Umschlagspotential auch keine besonderen Handhabungen an der Kompensations-Apparatur verlangt. Demgegenüber mußte die Leitfähigkeitstitation mit dem Telefon als Nullinstrument arbeiten, also akustisch messen, was auf die Dauer wenig angenehm ist. Außerdem sind erfahrungsgemäß nicht alle Beobachter in der Lage, das Tonminimum mit der erforderlichen Schärfe zu erkennen. Bereits vorhandene ältere Meßmethoden, die eine visuelle Beobachtung wenigstens des Minimums gestatten, haben sich offenbar nicht in größerem Maße eingeführt. Auch eine visuelle Methode mit Gleichrichtung durch Elektronenröhren scheint sich nicht durchgesetzt zu haben. Die großen Erfolge, die die Potentiometrie gegenüber der Leitfähigkeitstitation gehabt hat, dürften zu einem sehr wesentlichen Teile auf die erwähnte Verschiedenheit der Meßverfahren zurückzuführen sein, so daß sich die Konduktometrie trotz der durch sie gegebenen Möglichkeiten bisher nur wenig eingeführt hat. —

Während der letzten Jahre haben wir uns nun mit visuellen Verfahren der Leitfähigkeitstitation beschäftigt und eine in ihrer Anwendung möglichst einfache Methode zu finden versucht. Wegen der zu geringen Empfindlichkeit der Wechselstrominstrumente mußte zum Zweck der Messung der in der Brückenleitung fließende Strom gleichgerichtet werden, damit ein hochempfindliches Gleichstrominstrument verwandt

werden konnte. Zuerst diente als Gleichrichter ein Kristalldetektor, der sich aber auf die Dauer für das betreffende Meßverfahren wegen seiner wechselnden Empfindlichkeit nicht gut eignete. Es gelang aber, mit Hilfe eines Vakuum-Thermokreuzes eine brauchbare Apparatur zusammenzustellen. Beim Arbeiten nach der visuellen Methode ergibt sich nun ein besonders einfaches Meßverfahren: Die Brückenstellung bleibt nämlich während der Titration — im Gegensatz zu der Telefonmethode — unverändert, nachdem sie zu Anfang passend einreguliert worden ist. Es ändert sich dann die in dem Thermokreuz hervorgerufene Spannung, und das Galvanometer zeigt Ausschläge, deren Größe der Änderung der Leitfähigkeit parallel läuft. Und zwar sind sie entsprechend der parabolischen Charakteristik des Thermokreuzes proportional dem Quadrat der Leitfähigkeit. Man muß also entweder die Wurzel des auf einer linear geteilten Skala abgelesenen Ausschlages als Proportionalwert der Leitfähigkeit in das Analysendiagramm eintragen, oder eine Teilung benutzen, welche die Wurzelwerte direkt angibt.

Der Meßstrom wird am besten einem Wechselstromnetz entnommen, und zwar mittels eines Anschlußgerätes, dessen wesentliche Teile ein kleiner Transformator und eine Reguliervorrichtung zum Einstellen einer stets gleichen Spannung sind.

Bei der Apparatur mit Synchrongleichrichtung wird der Meßstrom durch einen kleinen Umformer oder Motorgenerator erzeugt, der für den Betrieb an Gleich- oder Wechselstromnetzen der üblichen Spannungen eingerichtet ist¹⁾. Der Stromverbrauch beträgt nur etwa 100–200 Watt. Auf der Achse des Umformers ist ein Kommutator angebracht, der ein in der Meßleitung liegendes, einfaches Zeigergalvanometer synchron mit den Wechseln des Stromes umpolt. Schwierigkeiten durch die relativ geringe Zahl der Wechsel haben sich bisher nicht ergeben. Die Meßspannung beträgt etwa 6 Volt.

Die Apparatur ist in genügenden Grenzen von Netzschwankungen unabhängig, so daß man auf die zuerst vorgesehene Einrichtung zum Regulieren der Spannung verzichten konnte. —

Die Titration erfolgt, wie bei der Thermokreuzapparatur, bei gleichbleibender, passend gewählter Brückenstellung; die Ausschläge des Galvanometers sind dann der Leitfähigkeit proportional und werden direkt zum Zeichnen der Analysenkurve verwandt. Mit Hilfe der Synchronapparatur kann aber auch das Minimum sehr genau festgelegt werden, und zwar bei entsprechender Bemessung der einzelnen Teile bis zu Widerständen von mehreren hunderttausend Ohm.

Mit Rücksicht auf die verwandten Hilfsmittel kann man vielleicht sagen, daß die mit Thermokreuz und Spiegelgalvanometer arbeitende Apparatur hauptsächlich für wissenschaftliche Untersuchungen in Frage kommt; doch wird man auch dann die Synchrongleichrichtung vorziehen, wenn es sich nicht um Serien von Ausschlagsmessungen handelt, die sich über wesentlich längere Zeit, als sonst bei Titration üblich, erstrecken. —

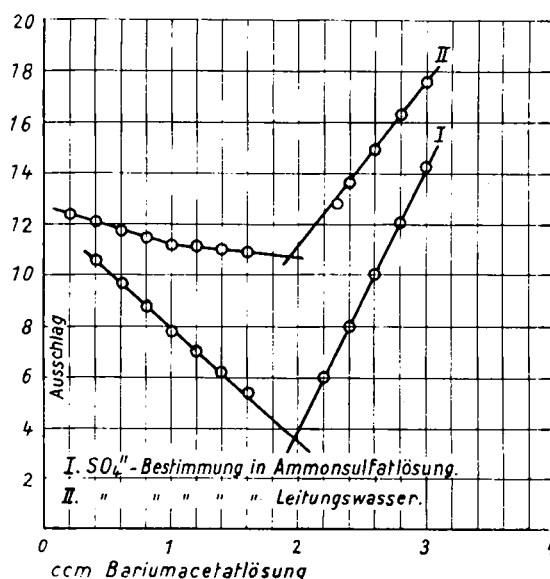
¹⁾ Diese Apparatur sowie die Thermokreuzapparatur sind vollständig oder in einzelnen Teilen von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, zu beziehen. Beschreibung vgl. Chem. Fabrik 2, 184 [1929]. Ferner: Jander u. Pfundt, „Die visuelle Leitfähigkeitstitrations und ihre praktischen Anwendungen“, Bd. 26 der Sammlung „Die chemische Analyse“, Verlag F. Enke, Stuttgart 1929.

Als Beispiel einer Titration mit der neuen Apparatur, gleichzeitig als Beispiel einer neuen Anwendungsmöglichkeit der Leitfähigkeitstitrations überhaupt, wurde die direkte Titration von Sulfaten mittels Bariumacetat in siedender Lösung gezeigt; es stellt sich dabei auch in rein wässriger Lösung der Endwert der Leitfähigkeit schnell ein, und zwar wird er innerhalb einer Minute erreicht.

Das Leitfähigkeitsgefäß²⁾ wird beim Arbeiten mit siedenden Lösungen durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; die eine Bohrung dient zum Einführen der Bürette, die andere zum Aufsetzen eines kleinen Rückflußkühlers. Die Verbindung der Gefäße mit der Apparatur erfolgt nicht mehr durch offene Quecksilberkontakte, sondern es sind Buchsen eingekittet, damit die Verbindung durch Stecker hergestellt werden kann.

Die Messung des Ausschlages geschieht, nachdem die Flamme unter dem Leitfähigkeitsgefäß für einen Augenblick fortgenommen ist, da sonst die aufsteigenden Dampfblasen ein ruhiges Einstellen des Galvanometers verhindern. Da sich dieses schnell und aperiodisch einstellt, ist die Lösung im Augenblick der Messung praktisch noch auf Siedetemperatur.

Der Verlauf der Leitfähigkeit bei einer Sulfatbestimmung ist aus der beigegebenen Abbildung zu ersehen. Vorbedingung für richtige Ergebnisse ist, daß die titrierte Probe neutral reagiert; in saurer Lösung werden zu niedrige Werte gefunden.



Nach der beschriebenen Methode kann man unter geringstem Zeitaufwand z. B. den Sulfatgehalt von Trink- und Gebrauchswässern bestimmen. Zur Überführung des darin enthaltenen Calciumbicarbonats in das unlösliche neutrale Carbonat und zum Vertreiben der gelösten Kohlensäure muß die Wasserprobe vorher einige Zeit gekocht werden. — Wie ein orientierender Versuch zeigte, rührt der erste, flache Knick der Kurve II von dem Magnesiumgehalt des Wassers her. Das Endergebnis wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Nachdem sich die Leitfähigkeitstitrations in siedender Lösung bei der Sulfatbestimmung bewährt hat, dürfte es sich durchaus lohnen, sie auch bei anderen Reaktionen zu versuchen, welche man bei Zimmertemperatur bisher nicht konduktometrisch ausnutzen konnte.

[A. 117.]

²⁾ Vgl. Anm. 1.