

von der Gruppe 2506,9—2528,5 Å nach dem Ausglühen auf 2500° alle Linien bis auf die stärkste bei 2516,1 Å verschwunden, bei 3000° verschwand auch diese, desgleichen die sehr starke Siliciumlinie außerhalb der genannten Gruppe 2881,6 Å. Vom Magnesium blieben nur noch die äußerst empfindlichen Linien 2795,5 und 2802,7 Å, waren aber stark geschwächt, während alle weniger empfindlichen Linien verschwanden. Die Calciumlinien waren gleichfalls stark geschwächt.

Ebenso wurde ein Kohlestück untersucht, das bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt worden war. Es wurde aus einem Klotze herausgeschnitten, der zur Schmelzpunktsbestimmung von Kohlenstoff nach der Bohrlochmethode gedient hatte²⁾. Es enthielt etwa ebenso wenig der häufig vorkommenden Metalle, wie ein einzeln auf 3000° erhitztes Kohlestäbchen.

Eine Anzahl feiner Linien sind indessen kaum zum Verschwinden zu bringen. Sie fallen zusammen mit den letzten Linien von Titan, Vanadin und Bor. Bekannt ist, daß deren Carbide sehr schwer schmelzbar und verdampfbar sind, und daß diese Elemente in der Asche von Steinkohlen gefunden werden. Die Verunreinigungen treten aber nicht regelmäßig auf, sondern es treten in verschiedenen Kohlesorten die einen oder die anderen deutlicher hervor. So besteht die Möglichkeit,

²⁾ H. Alterthum, W. Fehse u. M. Pirani, Ztschr. Elektrochem. 1925, 31, 313—316. H. Alterthum, Ztschr. techn. Physik 1925, 6, 540—544. Vor einem der Verf. zu den Spektralversuchen in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

für spezielle Zwecke die Kohlen so auszusuchen, daß die störende Verunreinigung darin nicht vorhanden ist, oder die Kohlen von vornherein aus einem Ausgangsprodukte herzustellen, das frei von Titan, Vanadin und Bor ist.

Die Ergebnisse der Spektralaufnahmen an 5 Spektralkohleproben seien hier noch in Form einer kurzen Tabelle zusammengestellt. Es bedeutet darin, daß ein Element durch seine letzten Linien ++ deutlich, + schwach, — nicht nachweisbar ist.

Tabelle:

| Element | Spektral- kohlestäbch. Ø 5 mm nicht behandelt | Spektral- kohlestäbch. Ø 5 mm im Kohlerohre bei 2500° ausgeglüht | Spektral- kohlestäbch. durch Strom- durchgang auf 3000° erhitzt | Graphitblock vom Schmelzversuche | |
|---------|--|---|--|-------------------------------------|-----------------|
| | | | | Kalte Stelle | Heiße Stelle |
| Fe | ++ | — | — | ++ | — |
| Al | ++ | — | — | ++ | — |
| Si | ++ | + | — | ++ | — |
| Mg | ++ | + | + | ++ | + |
| Ca | ++ | ++ | + | ++ | + |
| B | + | + | — | + | — |
| Ti | —*) | ++*) | — | ++ | ++ |
| V | —*) | ++*) | — | ++ | — |

*) Spektralkohlestäbchen entstammen nicht der gleichen Lieferung.

Der Aschegehalt wurde in einigen Proben bestimmt, die bei 2500° im Kohlerohre ausgeglüht waren. Er betrug höchstens einige hundertstel Prozent. [A. 70.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Potentiometrische Bestimmung von Säuren und Basen.

Von Prof. Dr. FRIEDRICH L. HAHN,

Chemisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 8. Mai 1930.)

Vor einiger Zeit hat G. Jander in dieser Zeitschrift ein ausgezeichnetes Beispiel der Leitfähigkeitstiteration, die Bestimmung von Sulfat mittels Bariumacetat, beschrieben¹⁾; er gibt auch eine anschauliche Vergleichung der besonderen Anwendbarkeit von Leitfähigkeits- oder potentiometrischer Titrierung. Hinsichtlich der Endpunktsbestimmung bei der potentiometrischen Analyse aber enthält diese Vergleichung neben überwiegend Richtigem einige unzutreffende Angaben²⁾; sie sind geeignet, Unerfahrene von der Beschäftigung mit diesen wertvollen und längst nicht mehr umständlichen Verfahren abzuschrecken und sollen deshalb hier richtiggestellt werden; zugleich seien einige neuere Erfahrungen angeführt, die für die rasche und einfache Durchführbarkeit der Analysen, also ganz besonders für die Zwecke der Technik, von Bedeutung sind.

Nach Jander „können Ammoniak bzw. Ammonsalze wegen der dabei eintretenden Vergiftung der platinieren Platinenelektrode potentiometrisch nicht direkt titriert werden“. Es liegt nicht der geringste Grund vor, diese Messung an der unhandlichen Wasserstoffelektrode durchzuführen; sie gelingt mühelos an der Chindrydron- oder der Antimonelektrode. Es ist aber

nicht einmal zutreffend, daß die Wasserstoffelektrode hier versagt³⁾.

„Ferner sind schwache Säuren (z. B. Borsäure) und Phenole potentiometrisch schlecht oder nicht mehr titrierbar.“ — Das stimmt nicht: 5 Titrierungen ergaben für je 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -Phenol einen Verbrauch von 9,10 — 9,15 — 9,21 cm³ NaOH als kleinsten, Mittel- und größten Wert⁴⁾; genauer ist wohl auch die Leitfähigkeits-titrierung nicht.

Pyridin, als Beispiel einer sehr schwachen Base: 10 cm³ brauchten 10,1925 ± 0,0010 cm³ $\frac{n}{10}$ -HCl im Mittel von 21 Messungen; 10,186 und 10,200 cm³ waren die äußersten Werte.

Diese Messungen zeigen die außerordentliche Genauigkeit, deren die potentiometrische Analyse fähig ist; allerdings stand für sie eine ganz besonders empfindliche Kompensationseinrichtung zur Verfügung. Die im allgemeinen erforderliche und übliche Analysengenauigkeit aber kann — das muß ausdrücklich betont werden — in einfachster Weise und in kürzester Zeit mit

³⁾ Sechs Messungen einer Ammoniaklösung mit $\frac{n}{10}$ -HCl ergaben für sie folgende Faktoren:
0,1365 0,1350 0,1368 0,1357 0,1358 0,1357 normal.
Mittel: 0,1359 ± 0,0003.

⁴⁾ a) F. Hahn u. R. Klockmann, Ztschr. physikal. Chem. 146, 373, 383 [1930]. Zur Theorie der Endpunktsbestimmung und wegen der Durchführung der Interpolation vergleiche man: b) Hahn, Frommer u. Schulze, ebenda 133, 390 [1928]. c) Hahn, Ztschr. analyt. Chem. 76, 146 [1929].

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 1037 [1929].

²⁾ Ich habe Herrn Jander schon bei seinem Vortrag in Breslau auf das Versehen aufmerksam gemacht.

käuflichen technischen Apparaten erreicht werden, und zwar auch in solchen Fällen, wo andere Verfahren versagen. Beispiel: Die unten angeführte Bestimmung von Salzsäure und Essigsäure nebeneinander; wenn diese gelingt, so kann selbstverständlich auch Acetat (mit Salzsäure) oder Essigsäure und Acetat nebeneinander (mit Natronlauge und Salzsäure) gemessen werden.

„In gewissen Grenzen ist (bei der potentiometrischen Analyse) auch eine graphische Extrapolation möglich, wenn man die Kurve kurz vor und kurz nach dem Wendepunkt festgelegt hat, . . . Dabei ist zu bedenken, daß es sich hierbei um logarithmische Kurven handelt, deren Verlauf extrapoliert werden muß.“ — Es handelt sich nicht um eine Extrapolation, die meist etwas bedenklich ist, sondern um eine Interpolation, genau wie bei der Leitfähigkeitsanalyse, allerdings keine geradlinige; daß sie trotzdem zuverlässig und genau ist, beweisen zur Genüge die angeführten Zahlen.

Messungen.

Zur Durchführung der folgenden Messungen diene die schon früher beschriebene außerordentlich handliche und widerstandsfähige Kompensationseinrichtung⁵⁾. Ein einfacher Kunstgriff ermöglicht es, die einzelnen kleinen Potentialschritte auch dann mit großer Genauigkeit zu messen, wenn sich insgesamt das Potential während der Analyse um einen recht großen Betrag ändert; dies wird in der Regel dann der Fall sein, wenn mehrere Stoffe nebeneinander bestimmt werden sollen. An die Klemmen des Kompensators K (Abb. 1) werden

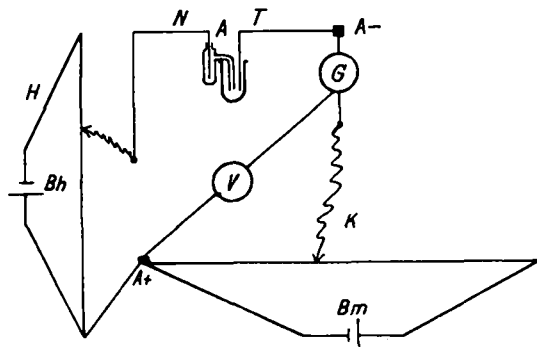


Abb. 1.

A Analyse (N Normal-, T Titrierelektrode).

K Kompensator (Bm Meßbatterie); H Hilfskreis (Bh Hilfsbatterie).

G Galvanometer (Nullinstrument); V Millivoltmeter.

Von dem schematisch gezeichneten Kompensator sind nur die zum Anschließen der Analyse bestimmten Klemmen A+ und A- angedeutet. Bei unveränderter Stellung des Hilfskreises kann eine Potentialänderung der Titrierelektrode durch Drehen der Kompensatorkurbel abgeglichen und ihrem Betrage nach am Voltmeter abgelesen werden. Nähert sich die Voltmeterstellung dem Ende des Meßbereichs, so kann durch Verstellen des Hilfskreises der Zeiger wieder in die Anfangsstellung zurückgeführt werden.

die Batterie Bm, das Galvanometer G und die Analyse A wie üblich angeschlossen, nur wird zwischen die eine Elektrode der Analyse und die zugehörige Kompensatorklemme die Abzweigung eines Hilfskreises H eingeschaltet (ein gewöhnliches Radio-Potentiometer). Man kann also die ganze in der Analyse zu messende EMK sowohl durch den Kompensator als auch durch den Hilfskreis abgleichen; das im Kompensator eingebaute Voltmeter zeigt aber nur den vom Kompensator gelieferten Anteil der Abgleichspannung an. Man verwendet stets den kleinsten Meßbereich des Voltmeters (150 mV; Ablesegenauigkeit < 1 mV) und stellt den Hilfskreis so, daß nach dem Abgleichen das Voltmeter dicht bei 0 oder 150 mV

⁵⁾ Kompensator und alle Nebenapparate für Titrations- und pH-Messungen werden jetzt von Gebr. Raacke, Bad Aachen, geliefert; vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 349 [1927]; Ztschr. analyt. Chem. 69, 417 [1927].

steht (je nachdem, ob die EMK im Laufe der Analyse fällt oder wächst); dann gibt man Reagens zu, kompensiert wie sonst die Potentialschritte durch Drehen der Kompensatorkurbel bei unveränderter Stellung des Hilfskreises und liest die Potentialschritte am Voltmeter ab. Wenn sich der Stand des Voltmeters dem anderen Skalenende nähert, führt man den Zeiger durch Verstellen des Hilfskreises in die Anfangsstellung zurück.

Elektroden. Als Bezugselektrode wurde die früher⁶⁾ beschriebene Form der Kalomelektrode verwendet. — Chinhydron. Ein blanker Platindraht von etwa 0,2 mm Dicke, in ein Glasrohr eingeschmolzen und etwa 1 cm hervorstehend; Stromzuführung durch einen derben Kupfer- oder Messingdraht mit Kontakt durch Quecksilber oder Wood'sches Metall. Das Chinhydron wurde als gesättigte alkoholische Lösung zugegeben (0,2 bis 0,3 cm³); das Potential stellt sich augenblicklich ein, während es bei Zugabe von festem Chinhydron anfangs manchmal „kriecht“. — Antimon-elektrode. Daß Antimon infolge seines stets vorhandenen Oxydgehaltes gut auf Wasserstoffionen anspricht, ist schon längere Zeit bekannt⁷⁾; die Herstellung handlicher und empfindlicher Elektroden aus dem spröden Metall machte aber beträchtliche Schwierigkeiten. Statt des reinen Metalls kann man Legierungen mit 5% Ag + 5% Bi verwenden (weniger spröde⁸⁾) oder 5% Cd + 5% Bi (merklich niedriger schmelzend); man ersmilzt sie im Porzellantiegel unter einer Borsäuredecke und gießt sie in eine V-förmige Rinne aus dünnem Metallblech (Eisen oder Aluminium) oder auf eine Kachel aus. Nach dem Erkalten kann man sie mit einer Kneifzange leicht in solche Stücke zerteilen, daß man sie in ein Rohr von etwa 5 mm lichter Weite einfüllen kann.

Ein solches Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von 1½ bis 2 mm Wandstärke zieht man zunächst so aus, wie in Abb. 2

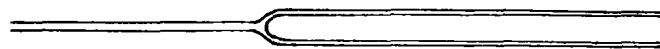


Abb. 2. Glasröhre zum Ausziehen von Antimon-Elektroden; etwa ½ natürl. Gr.

abgebildet, füllt dann etwa 2 g Legierung (allenfalls auch reines Antimon) ein und schmilzt nun das Metall zusammen, indem man das Rohr mit der geschlossenen Seite schräg nach unten in die Gebläseflamme hält. Wenn das Glas erweicht, zieht man das Rohr mit dem Metall auf 2 bis 3 mm Durchmesser aus. Nach dem Erkalten bricht man den metallgefüllten Teil in Stücke von geeigneter Länge und versieht diese an einem Ende mit einem Kupfer- oder Messingdraht zur Stromzuführung. Das Anlöten des Drahtes gelingt leicht wie folgt: Man verreibt etwas Salmiak mit Glycerin, taucht das Drahtende hinein und taucht es dann für einen Augenblick in geschmolzenes Zinn; der Draht wird sofort blank verzinkt. Ebenso verfährt man mit dem Ende des Antimonstäbchens; es bildet sich hier eine runde Kuppe, während vorher der Bruch kantig kristallin war. Nun drückt man Draht und Stäbchen geradlinig gegeneinander, erwärmt die Berührungsstelle über der Sparflamme eines Bunsenbrenners und entfernt sie, sobald das Zinn zusammenfließt, was sehr deutlich zu erkennen ist. Der Zuführungsdraht wird dann so gebogen, daß die Elektrode in die Klemme des Rührstativs paßt. Meist genügt die Bruchfläche zur Stromableitung; man kann auch eine etwas größere Metallfläche freilegen, indem man das Ende der Elektrode ein paarmal über der Sparflamme erwärmt und in Wasser abschreckt; das Glasrohr läßt sich dann leicht abblättern. Spricht die Elektrode nach dieser Behandlung oder nach längerem Gebrauch schlecht an, so wird sie mit feinem Schmirgelleinen leicht abgerieben.

Titrationen. Gemessen wurde mit einer ungefähr 0,5-n-Natronlauge. Salzsäure allein ergab am

⁶⁾ a) F. Hahn u. R. Klockmann, Ztschr. physikal. Chem. 146, 373, 383 [1930]. Zur Theorie der Endpunktsbestimmung und wegen der Durchführung der Interpolation vergleiche man: b) Hahn, Frommer u. Schulze, ebenda 133, 390 [1928]. c) Hahn, Ztschr. analyt. Chem. 76, 146 [1929].

⁷⁾ Uhl u. Kestranek, Monatsh. Chem. 44, 29 [1923].

⁸⁾ Dissertation von Helene Déguisne, Frankfurt a. M. 1925.

Umschlag mit je einem Tropfen Lauge folgende Potentialschritte: 50 — 180 — 8 oder 14 — 128 — 164 — 38 mV, die Messung kann also auch mit einem größeren Bereich des Voltmeters ohne Hilfskreis durchgeführt werden. 5 cm³ HCl brauchten 9,62 und 9,60 cm³ Natronlauge. Essigsäure allein ergab folgende Potentialschritte: 24 — 99 — 6 (je ein Tropfen Lauge), 35 — 120 — 65 (zwei Tropfen), 26 — 185 — 29 (drei Tropfen). 5 cm³ Essigsäure brauchten 5,71 bis 5,79, im Mittel 5,76 cm³ NaOH.

5 cm³ Salzsäure bei Gegenwart von 5 bis 15 cm³ Essigsäure. Am Ausgleich (Äquivalenzpunkt) der Salzsäure wurde die Lauge in Anteilen von je 0,5 cm³ zugegeben; dabei wurden Potentialgänge von folgender Form gemessen: 23 — 45 — 25 oder 17 — 36 — 11 mV. Verbraucht wurden 9,50 bis 9,60, im Mittel von acht Messungen 9,55 cm³.

Der Unterschied gegenüber der Messung von Salzsäure ohne Essigsäure, 9,55 gegen 9,61 cm³, beruht auf dem Carbonatgehalt der Lauge; ist Essigsäure zugegen, so liegt der Umschlag bei merklich saurer Reaktion, es wird daher das Carbonat unter Bildung von undissoziierter Kohlensäure restlos ausgenutzt; titriert man HCl allein, so liegt der Umschlag am Neutralpunkt, und es bleibt ein merklicher Teil des Carbonatgehaltes als Bicarbonat-ion unwirksam.

Selbstverständlich läßt sich nach der Messung der Salzsäure durch weiteren Laugenzusatz noch die Essigsäure bestimmen; der Potentialgang am zweiten Umschlag ist der gleiche wie bei der Messung von Essigsäure allein. Verbraucht wurden für 5 cm³ HCl + 5 cm³ Essigsäure 15,42 bis 15,52 cm³ Lauge.

Schließlich sei noch auf eine Möglichkeit hingewiesen, mit geringem Mehraufwand an Arbeit die Genauigkeit einer Analyse weit über das Maß einer Einzelbestimmung hinaus zu steigern. Man füllt Stoff und Reagens in je eine Bürette und titriert zunächst Stoff mit Reagens bis zum Umschlag, gibt dann noch etwas Reagens zu, titriert mit Stoff zurück und über, dann wieder mit Reagens und wiederholt dies einige Male. Gegenüber der üblichen Art, Kontrollbestimmungen mit neuen Substanzproben durchzuführen, bedeutet dies Verfahren eine beträchtliche Ersparnis an Arbeit und Analysensubstanz. Wenn man 20 cm³ zu analysierender Säure mit 17,38 cm³ Lauge titriert hat und diese Bestimmung mit weiteren 20 cm³ Säure wiederholt, so hat man für zwei Bestimmungen 40 cm³ Stoff verbraucht. Läßt man statt dessen nach der ersten Bestimmung bis zu 18 cm³ Reagens in den Titrierbecher fließen, so hat man beim Zurücktitrieren mit 20,7 cm³ Stoff die zweite, darauf mit 21 cm³ Stoff und 18,25 cm³ Reagens die dritte und mit 21,9 cm³ Stoff die vierte Bestimmung.

Überdies vermeidet dieses Verfahren der „Umkehr“-Titrationen noch Endpunktsfehler, die bei „einsinnigem“ Titrieren leicht auftreten können⁹⁾.

Beispiel: Gleiche Volumina der titrierten Salzsäure und Essigsäure wurden gemischt, und dieses Gemisch wurde bis

zur Sättigung der Salzsäure gegen die Natronlauge titriert. Die Niederschrift einer solchen Messung ist:

HCl + Essigsäure (1 + 1) mit $n/2$ -NaOH an der Antimonelektrode.

| Säure Lauge | | | Umschlags- volumina | | 10 cm ³ Säure entsprechen |
|-----------------|-----|----|------------------------|--|---|
| cm ³ | | | Lauge | Säure | |
| 10,0 | 8,5 | 28 | | 9,62 | 9,62 |
| | 9,0 | 38 | | | |
| | 9,5 | 70 | | | |
| 10,0 | 125 | 55 | | | |
| 10,5 | 144 | 19 | | | |
| 11,0 | 150 | | | 13,31 | 9,73 |
| 10,5 | 141 | 24 | | | |
| 11,0 | 117 | 42 | | | |
| 11,5 | 75 | 28 | | | |
| 12,0 | 47 | 18 | | | |
| 13,0 | 26 | | 12,54 | | 9,65 |
| 11,5 | 32 | 33 | | | |
| 12,0 | 50 | 38 | | | |
| 12,5 | 83 | 14 | | | |
| 13,0 | 121 | 21 | | | |
| 13,5 | 135 | 38 | | | |
| 14,0 | 148 | 22 | | | |
| 13,5 | 134 | | | 14,26 | 9,82 |
| 14,0 | 113 | | | Im Mittel: 9,705 cm ³ Lauge | |
| 14,5 | 75 | | | | |
| 15,0 | 53 | | | | |

Der Unterschied zwischen der ersten und dritten Bestimmung einerseits, der zweiten und vierten andererseits beruht auf der Endpunktverschiebung bei einsinniger Titration; er wird durch die Mittelbildung aus Umkehrtitrationen ausgeglichen⁹⁾.

Weitere Reihen ergaben einen Verbrauch von 9,66 und 9,73 cm³ Lauge für 10 cm³ Säure.

Frl. Anni Jacob danke ich auch an dieser Stelle bestens für die sorgfältige Hilfe bei den Versuchen.

[A. 57.]

⁹⁾ Vgl. Anm. 3 c. Das dort Gesagte gilt mit den selbstverständlichen Änderungen natürlich auch für gewöhnliche Titrationen unter Anwendung von Farbstoffindikatoren.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

William Küster-Feier.

Freitag, den 4. Juli 1930, fand abends im festlich geschmückten großen Hörsaal der Technischen Hochschule Stuttgart in gemeinsamer Sitzung der Stuttgarter Chemischen Gesellschaft, des Württemberger Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker und der Bezirksgruppe Stuttgart der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft die Übergabe der William Küster-Büste und der William Küster-Gedächtnis-

stiftung durch den Ehrenausschuß an das Laboratorium für organische und pharmazeutische Chemie und die Technische Hochschule statt. Zahlreich hatten sich die Freunde und ehemaligen Schüler William Küsters eingefunden. Prof. Dr. E. Ott, der Amtsnachfolger Küsters, begrüßte als Vorsitzender der Chemischen Gesellschaft die Erschienenen, besonders den Vertreter des Kultusministeriums, Min.-Rat Dr. Bauer, und den Rektor der Technischen Hochschule, S. Mag. Prof. Rothmund.

Hierauf gedachte Oberreg.-Rat Dr. Schmiedel in warmen Worten des hochverehrten und von seinen Schülern