

Methodische Fortschritte bei visuellen Leitfähigkeitstitrationen und -messungen.

Von Prof. Dr. GERHART JANDER und HERBERT SCHORSTEIN,
Anorganische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Göttingen.

(Eingeg. 22. Juli 1932.)

Inhalt: Konduktometrische Titrationen in Lösungen bei Gegenwart von viel Fremdelektrolyt sowie solche mit Natriumsulfid-lösung als Reagens. Durchführung mit einer neuartigen, besonders empfindlichen Netzanschlußapparatur mit selbsttätigem Ausgleich von Netzschwankungen.

I. Das Ziel der Untersuchungen.

Durch eine Reihe neuerer Verfahren, welche das Telefon als Meßinstrument bei Leitfähigkeitstitrationen und -messungen vermeiden und es ermöglichen, unter Benutzung eines Galvanometers visuell vorzugehen¹⁾, haben die vielfach sehr vorteilhaften konduktometrischen Methoden auch in industriellen Laboratorien und Betrieben wachsende Verbreitung gefunden. Denn nun ist ein besonderer, geräuschfreier Raum für die Messungen nicht mehr erforderlich, und auch die Ausführung der Titrationen selbst ist außerordentlich einfach geworden, denn bei der visuellen Ausschlagmethode fallen während der Titrationen alle Handhabungen an der Brückenschaltung fort. Die Zeitersparnis ist im Verhältnis zur Dauer einer Titration recht erheblich; die Gesamtdauer einer Titration des Sulfations z. B. läßt sich ohne Nachteil auf etwa 3 min vermindern.

Die von uns bisher benutzten Meßanordnungen beruhen alle auf dem Prinzip, den im Meßzweig fließenden Wechselstrom auf irgendeine Weise gleichzurichten und den so erzeugten Gleichstrom einem Gleichstromgalvanometer zuzuführen²⁾. Die Gleichrichtung erfolgte auf verschiedene Weise: Durch einen Kristalldetektor bzw. einen Kontaktgleichrichter (z. B. Selengleichrichter), durch Thermokreuze oder durch rotierende Gleichrichter. Nach dem letzten Prinzip arbeitet die „Synchronapparatur“, die als erste praktisch völlig unabhängig von den stets vorhandenen Spannungsschwankungen des Netzes war. Das ist wesentlich, da die visuelle Ausschlagmethode eine während der Titration konstante Meßspannung erfordert.

Das Ziel unserer Arbeiten war nun, die für die visuelle Leitfähigkeitstitrations erforderliche Apparatur zu vereinfachen und zu vervollkommen. Weiter sollten neue Anwendungsmöglichkeiten untersucht werden, u. a. auch Titrationen bei großem Überschuß an Fremdelektrolyt, ein Gebiet, das den bisherigen konduktometrischen Methoden nicht zugänglich war.

II. Die neue Apparatur mit dem Wechselstromgalvanometer.

Es lag an sich nahe, zur Umstellung der Leitfähigkeitsmessungen auf eine visuelle Methode das Telefon in der üblichen Brückenschaltung durch ein Wechselstrominstrument zu ersetzen. Das war bislang jedoch nicht möglich, weil einfache und dabei für die Ausschlag-

methode genügend empfindliche Instrumente dieser Art fehlten. Nun wurden namentlich in neueren amerikanischen Veröffentlichungen empfindliche Wechselstromgalvanometer beschrieben³⁾. Diese dienten jedoch hauptsächlich zur Ausführung von Minimummessungen und waren für die Ausschlagmethoden weniger geeignet. In gemeinsamen Versuchen mit der Firma Gebr. Ruhstrat gelang es nun, ein Wechselstromgalvanometer auszuarbeiten, das für konduktometrische Titrationen und Messungen aller Art vorzüglich geeignet ist⁴⁾. Es handelt sich um ein Netzanschlußinstrument, dessen Feld durch

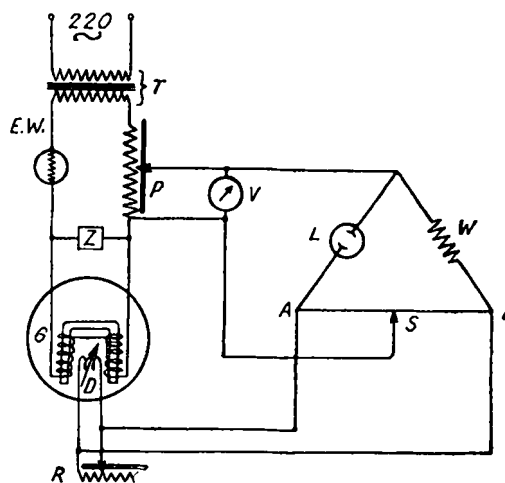


Abb. 1.

den Netzwechselstrom erregt wird. Die Prinzipschaltung ist in der Abb. 1 gezeichnet.

Die Netzspannung von 220 V wird zur Konstanthaltung des Stromes und damit rückläufig der Spannung durch den Eisenwasserstoffwiderstand E. W. geführt, der zugleich die Spannung auf 110 V heruntersetzt. Um Erdschluß zu vermeiden, ist ein Transformator T mit dem Übersetzungsverhältnis 1:1 in den Stromkreis eingebaut. Diese Spannung dient zur Felderregung des Wechselstrominstrumentes G. Zur Erhöhung des Stromverbrauchs liegt vor der Feldwicklung eine Zusatzbelastung Z. Der dem Potentiometer P entnommene Meßstrom, dessen Spannung durch ein Voltmeter V kontrolliert werden kann, durchfließt eine normale Brückenschaltung. Er wird von A und B, den Enden der Brücke, der Drehspule D des Galvanometers G zugeführt. L ist das Leitfähigkeitsgefäß, W der Vergleichswiderstand. Parallel der Drehspule D liegt der ausschaltbare Regulierwiderstand R. Brücke sowie vor allen Dingen die Drehspule D des Instrumentes müssen der bei Ausschlagmethoden stets zu erfüllenden Bedingung, einen nicht zu hohen Widerstand zu haben, genügen. Durch Veränderung der Meßspannung sowie durch Einstellen des Nebenschlußwiderstan-

¹⁾ Z. B. Wetham, Ztschr. physikal. Chem. 33, 344 [1900]. Pfeleiderer, Ztschr. Elektrochem. 19, 926 [1913]. Treadwell, Helv. chim. Acta 6, 734 [1923]; 8, 89 [1925]. Ehrhardt, Chem. Fabrik 2, 443 [1929]. F. L. Hahn, Ztschr. Elektrochem. 36, 989 [1930].

²⁾ G. Jander u. E. Manegold, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 134, 283 [1924]. G. Jander u. O. Pfundt, ebenda 153, 219 [1926]; Ztschr. Elektrochem. 35, 206 [1929]; „Die visuelle Leitfähigkeitstitrations“, Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. E. Rother, G. Jander u. O. Pfundt, Chem. Fabrik 5, 9 u. 19 [1932].

³⁾ E. Weibel, Bur. of Stand. 14, Nr. 1, 23–58 [1918]; referiert in Werner, Empfindliche Galvanometer, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-Leipzig 1928. Ferner G. Gollnow, „Ein neues Galvanometer für Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen (Wechselstrom-Nullinstrument)“, Chem.-Ztg. 55, 827 [1931].

⁴⁾ Wir möchten nicht unterlassen, der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen für ihre tatkräftige Hilfe bestens zu danken.

des R (0–100 Ohm) ist die Anordnung in ihrer Empfindlichkeit außerordentlich variabel. Es lassen sich Titrationen sowohl mit großen als auch mit kleinen Leitfähigkeitsänderungen durchführen, ohne daß ein Teil der Apparatur ausgetauscht werden müßte.

Die in die Apparatur eingebaute kleine Walzenbrücke ist ein Präzisionsinstrument; man kann infolgedessen mit der Einrichtung auch Leitfähigkeiten nach der Minimummethode mit aller Schärfe messen. Die Anordnung, die übrigens im Gegensatz zur Synchronapparatur ohne rotierende Teile und daher vollkommen geräuschlos arbeitet, ist ferner sehr gut für Dauerbetrieb, z. B. für Zwecke der Betriebskontrolle, geeignet.

Das Wechselstrominstrument ist mit einer Luftdämpfung versehen, um das lästige Pendeln des Zeigers zu vermeiden. Der Platzbedarf der gesamten Einrichtung ist sehr gering. Die wesentlichen Bestandteile sind der Meßkasten, das Galvanometer und das Leitfähigkeitsgefäß nebst Bürette. In dem Meßkasten sind alle in dem Schaltschema gezeichneten Teile außer dem Galvanometer und Leitfähigkeitsgefäß untergebracht. Zum Anschließen dieser Teile sowie für die Zuführung des Netzstromes sind Anschlußbuchsen vorhanden⁵⁾. Außerdem enthält der Meßkasten Buchsen zum Anschluß einer höherohmigen Brücke.

Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit der Versuchsanordnung zu geben, sei angeführt, daß bei einem Vergleichswiderstand von 100 Ohm die durch Verschiebung des Schleifkontaktes um $\frac{1}{1000}$ der Brücke verursachte Änderung der Zeigerstellung des Galvanometers 17 Skalenteile beträgt. Die Skala des Galvanometers ist in 200 Teile eingeteilt.

Zur Prüfung der Apparatur für Titrationszwecke wurden Vorversuche angestellt und die Titrationskurven einiger an sich bekannter Reaktionen aufgenommen. So wurde destilliertes Wasser anteilweise mit 2-n-Kalium-

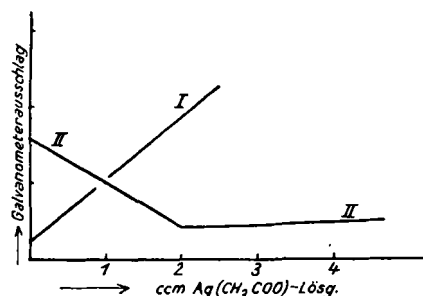


Abb. 2.

nitratlösung versetzt. Trotz des großen durchlaufenen Leitfähigkeitsbereiches ist das Diagramm, in dem die Galvanometerausschläge in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Kaliumnitratlösung aufgetragen sind, praktisch eine vollständig gerade Linie (Kurve 1 der Abb. 2). Lineare Leitfähigkeitsänderungen werden demnach auch durch proportionale Ausschlagänderungen des Galvanometers wiedergegeben.

Die Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge oder Barytlauge ergab das bekannte Neutralisationsdiagramm. Die erhaltenen Werte entsprachen in allen Fällen den berechneten. Gleich gute Ergebnisse wurden bei Fällungstitrationen erhalten.

III. Die konduktometrische Titration von kleinen Substanzmengen neben viel Fremdelektrolyt.

Ein wesentlicher Nachteil der Konduktometrie gegenüber der Potentiometrie war bisher, daß man bei einer konduktometrisch durchgeführten Titration eine um so ungünstigere Kurvenform und um so unsicherere Ergebnisse erhielt, je mehr Fremdelektrolyt neben der zu

bestimmenden Ionenart zugegeben war. Denn an der Leitfähigkeit der Lösung beteiligt sich die Gesamtheit der darin enthaltenen Ionen, und die Leitfähigkeitsänderungen durch das Titrieren wurden unter ungünstigen Umständen so klein, daß sie mit den älteren Apparaten nicht mehr genau genug zu bestimmen waren. Die hohe Empfindlichkeit der neuen Einrichtung hat den Anwendungsbereich der Leitfähigkeitstitation nun auch auf die in Rede stehenden ungünstigeren Fälle erweitert. Denn die in Frage kommenden sehr kleinen Leitfähigkeitsänderungen können mit der neuen Apparatur nicht nur erkannt, sondern auch mit voller Genauigkeit gemessen werden. Als Beispiel dafür sei die Bestimmung von Jodionen in einer Natriumjodidlösung durch Fällungstitation mit einer Silberacetatlösung angeführt, wobei ein bis zu 130facher Überschuß von Kaliumnitrat zugegeben war. Im Leitfähigkeitsgefäß befanden sich bei diesen Versuchen stets 5 cm³ einer 0,0087 n Natriumjodidlösung. Sie wurden nach Zugabe des Fremdelektrolyten jedesmal mit Wasser auf 75 cm³ aufgefüllt. Selbst bei dem 130fachen Überschuß von Kaliumnitrat ergab die Fällungstitation den vollkommen richtigen Wert. Der Schnittwinkel der beiden Kurvenäste blieb genügend spitz, um den Äquivalenzpunkt absolut eindeutig festzulegen (vgl. Kurve 2 in Abb. 2).

Selbstverständlich muß man bei solchen Konzentrationsverhältnissen für völlige Temperaturkonstanz sorgen. Wir benutzten dazu einen großen Eisthermostaten, dessen Inhalt (Wasser + Eisstückchen) durch einen mechanischen Rührer in steter Bewegung gehalten wurde. Die Rührung der Lösung im Leitfähigkeitsgefäß selbst erfolgte durch einen vorgekühlten Stickstoffstrom, der aus einer tangential im unteren Teil des Gefäßes angebrachten Düse hervorperlte. Das Zuführungsrohr zur Düse war dicht an der Innenwand des Leitfähigkeitsgefäßes angeschmolzen und nach oben geführt. Der Stickstoffstrom muß im Augenblick der Ablesung unterbrochen werden, weil die Stromleitung in der Lösung durch die zwischen den Elektroden hindurchperlenden Gasbläschen verändert wird. Die bei derartig gutleitenden Lösungen eintretende Beeinflussung der Messung durch geringe Temperaturschwankungen ist nicht überraschend, da die Änderungen proportional der vorhandenen Leitfähigkeit sind. In extremen Fällen macht sich bereits die durch den Meßstrom hervorgerufene Erwärmung der Lösung bemerkbar; beim Einschalten wandert der Zeiger des Galvanometers zunächst auf den der Leitfähigkeit entsprechenden Skalenteil, verharrt dort aber nur kurze Zeit (bis herab zu einer Sekunde), um dann weiter zu steigen.

Wir versuchten vergebens, unter gleich ungünstigen Bedingungen die Titration nach der Telefonmethode durchzuführen. Es gelang bestenfalls, die Richtung der Leitfähigkeitsänderung zu erkennen; bestimmte Einzelwerte ließen sich aber in keinem Falle festlegen. Die maximale Verschiebung des Brückenkontaktes während des ganzen Verlaufes der Titration hätte nicht mehr als $\frac{1}{500}$ der Meßdrahtlänge ausgemacht! Überzeugender kann wohl die große Empfindlichkeit und die Meßgenauigkeit der neuen Apparatur im Vergleich zur Schaltung mit Telefon nicht gezeigt werden. Es sei aber betont, daß die erreichte Verfeinerung keineswegs auf Kosten der Einfachheit der Bedienung gegangen ist. Bei den normalen Titrationsen nutzt man nur einen Bruchteil der vorhandenen Empfindlichkeit aus und arbeitet nach wie vor ohne Thermostat. Die Regelung der Empfindlichkeit geschieht durch Verändern der Meßspannung und durch geeignetes Einstellen des Empfindlichkeitsreglers.

IV. Die konduktometrische Titration des Zinks in Zinksalzlösungen durch Natriumsulfidlösung.

Die Fällung von Schwermetallionen durch Sulfidionen ist unseres Wissens konduktometrisch bisher nur

⁵⁾ Die Apparatur wird jetzt von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen auch fabrikmäßig hergestellt und kann (einschließlich aller Zubehöerteile) von dort bezogen werden.

von Hengeveld⁶⁾ untersucht worden, dessen Angaben aber nicht ausführlich genug sind, um erkennen zu lassen, wie weit man die Methode zur Grundlage genauerer maßanalytischer Verfahren machen könnte. Durch Abwägen von analysenreinem Zinksulfat und Auffüllen im Normalkolben stellten wir eine 0,4 n Lösung her. Die Normalität der aus analysenreinem Natriumsulfid (Kahlbaum) erhaltenen Reagenslösung war 2,4. Eine Natriumsulfidlösung bestimmten Gehaltes läßt sich trotz der Zerfließlichkeit des Salzes doch recht gut durch Abwägen bereiten, wenn man genügend schnell verfährt. Die Haltbarkeit dieser Reagenslösung ist nach unserer Erfahrung doch nicht so beschränkt, wie aus der Literatur⁷⁾ zu entnehmen ist, vorausgesetzt, daß sie nicht zu verdünnt — mindestens 1-normal — ist und in einer dunklen Flasche unter Ausschluß von Luft aufbewahrt wird. Der Titer kann dann für etwa 10 Tage als praktisch konstant angesehen werden.

Das Leitfähigkeitsgefäß und die Bürette hatten wir unter dem Abzug aufgestellt, die Meßapparatur dagegen außerhalb desselben. Die Lösung im Leitfähigkeitsgefäß wurde durch einen Glasrührer gerührt, der mit einem kleinen Elektromotor angetrieben wurde. Die Rührung mit einem Stickstoffstrom erscheint in diesem Falle nicht angebracht; es könnten Schwefelwasserstoffverluste eintreten. Die Herstellung der Reagenzien sowie das Auffüllen des Leitfähigkeitsgefäßes muß mit ausgekochtem, luft- und kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser geschehen. Andernfalls war die Titration ungenau.

Die Versuche haben zunächst gezeigt, daß es nicht möglich ist, durch direkte Titration einer Zinksalzlösung mit einer Natriumsulfidlösung reproduzierbare und genaue Resultate zu erhalten, gleichgültig, unter welchen Bedingungen man arbeitet. Die Titrations geschahen in neutraler, essigsaurer, ammoniakalischer und ammonchloridhaltiger Lösung. Der Kurvencharakter war für ein eindeutiges Zeichnen des Schnittpunktes ungeeignet, z. B. wegen recht großer gebogener Übergangsstücke in der Nähe der Knickpunkte. Dazu kam bei fast allen Titrations dieser Art eine sehr schlechte Einstellung der Endleitfähigkeit nach dem Zugeben eines neuen Reagensanteiles.

Auch der Weg, erst mehr als die berechnete Menge Natriumsulfidlösung zuzugeben und den Überschuß mit Zinksalzlösung zurückzutitrieren, war wegen der ungünstigen Kurvenform nicht gangbar.

Erfolgreich aber waren Versuche auf folgender Grundlage: Titriert man konduktometrisch eine carbonatfreie Auflösung von chemisch reinem Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) mit Salzsäure, so erhält man ein Analysendiagramm ähnlich dem in Abb. 3 abgebildeten, nur mit dem Unterschied, daß die beiden Abschnitte OA und AB gleich lang sind. Längs der Strecke a findet die Überführung des Natriumsulfids in das Natriumhydrosulfid statt, längs der Strecke b die völlige Verdrängung des Schwefelwasserstoffs durch die Salzsäure:

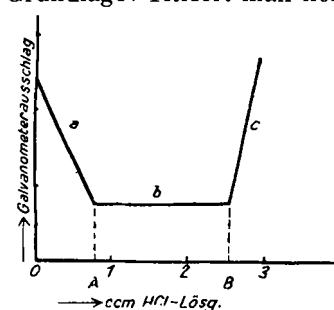
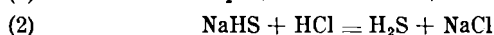
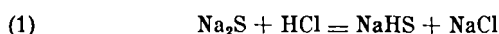


Abb. 3.



Die Leitfähigkeit fällt längs der Strecke a deswegen so

stark, weil Na_2S stark hydrolysiert ist und die gut leitenden Hydroxylionen mit fortschreitendem Salzsäurezusatz zuerst verschwinden. Der durch die Reaktionsgleichung 2 wiedergegebene Vorgang verläuft ohne wesentliche Änderung der Leitfähigkeit. Die Strecke c zeigt den starken Anstieg der Leitfähigkeit der vorgelegten Lösung durch die überschüssig hinzugesetzte Salzsäure an. Hat man zur Auflösung des Natriumsulfids nicht ganz säurefreies Wasser verwendet, so fällt die Strecke OA etwas kürzer aus als die Strecke AB. Auf alle Fälle aber kann man aus der Länge der Strecke AB die in der vorgelegten Lösung vorhandene Menge Natriumsulfid berechnen. Eine große Zahl von Versuchen ergab, daß völlige Proportionalität besteht zwischen der vorgelegten Menge Natriumsulfidlösung und der verbrauchten Menge Salzsäure, angezeigt durch die Strecke AB.

Zur Zinktitration kann man die Zinksalzlösung in einen Überschuß von carbonatfreier, schwach alkalisch gemachter Natriumsulfidlösung einfließen lassen und den Überschuß an Natriumsulfid — ohne die Lösung zu filtrieren — bei Zimmertemperatur konduktometrisch mit Salzsäure zurücktitrieren. Im einzelnen verfahren wir folgendermaßen:

In das Leitfähigkeitsgefäß wurden 2 cm³ Natriumsulfidlösung (2,4 n) und 20 cm³ carbonatfreie Natronlauge (etwa 0,1 n) einpipettiert. Die Lösung wurde mit luft- und kohlensäurefreiem Wasser auf etwa 70 cm³ verdünnt. Dann gaben wir 5 cm³ Zinksulfatlösung (0,4 n) zu. Nunmehr wurde die Lösung konduktometrisch mit Salzsäure (0,5 n) titriert. Der Anfang der Kurve braucht hierbei nicht vollständig aufgenommen zu werden; das Stück a (Abb. 3) würde sonst unnötig lang werden. Die Abb. 3 stellt das Analysendiagramm einer solchen Rücktitration dar. Die Menge der angewandten Zinksalzlösung wurde variiert. Alle Lösungen waren durch Einwaage hergestellt und konduktometrisch aufeinander eingestellt. Es ergaben sich folgende Resultate.

Angewandt cm ³ ZnSO ₄	Gefundene Anzahl cm ³ ZnSO ₄ -Lösung	Mittel
4,00	3,99; 3,99	3,99
5,00	4,98; 5,01; 4,98; 5,01	4,99
6,00	6,02; 5,99	6,00

Die gefundenen Werte entsprechen innerhalb der Meß- und Zeichengenauigkeit durchaus den erwarteten.

In der Praxis, z. B. bei der Analyse von Zinkerzen, ist neben dem Zink meistens noch Blei und Eisen vorhanden. Um das konduktometrische Titrationsverfahren diesen Verhältnissen anzupassen, versetzten wir unsere Zinksalzlösung mit Bleinitrat- und Ferrichloridlösung. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde zunächst das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt. Das Eisen wurde oxydiert und mit Ammoniak gefällt, ferner wurde das während des Trennungsganges entstandene Ammonchlorid durch Zugeben von Ätznatron zerstört und das gesamte Ammoniak verkocht. (Dies muß restlos geschehen, sonst werden die Ergebnisse bei der nachfolgenden Titration zu hoch!) Die Lösung wurde dann neutralisiert, durch Kochen von Kohlensäure befreit, auf Zimmertemperatur abgekühlt und zu der im Leitfähigkeitsgefäß befindlichen alkalischen Natriumsulfidlösung gegeben. Die anschließende Titration mit Salzsäure ergab die richtigen Werte für die vorhandene Zinkmenge.

Die günstigen Ergebnisse veranlassen uns, die Arbeiten über die Verwendung der Natriumsulfidlösung in der konduktometrischen Maßanalyse weiter fortzusetzen.

[A. 73.]

⁶⁾ G. Hengeveld, Thèse, Lausanne 1911, 2. Partie: Titration des métaux lourds par des sulfures.

⁷⁾ Zum Beispiel: J. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrations, Seite 81, Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1923.