

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXIV.

## Über die Anwendbarkeit konduktometrischer Verfahren mit visueller Beobachtung bei mikrochemischen Untersuchungen: Titration äußerst kleiner Mengen von Arsen.

Von Prof. Dr. GERHART JANDER und JÜRENUS HARMS.

(Eingeg. 6. März 1935.)

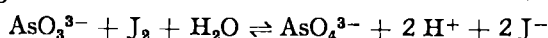
(Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem.)

## 1. Vorbemerkungen und Grundlage des Verfahrens.

Die in den letzten Jahren entwickelten Methoden und Apparaturen für konduktometrische Messungen und Titrations<sup>1)</sup> ermöglichen eine schnelle und sichere Handhabung der in ihren Grundlagen ja seit langem bekannten Meßverfahren<sup>2)</sup>. Während bisher Leitfähigkeiten von Lösungen unter Verwendung der *Wheatstoneschen* Brücke mittels Wechselstrom meist unter Benutzung eines Telefons als Stromindicator bestimmt wurden, bedienen sich die erwähnten neueren Verfahren empfindlicher Galvanometer. Diese methodischen und apparativen Umgestaltungen haben nun eine bequeme Anwendung der konduktometrischen Verfahren bei praktischen analytischen Untersuchungen möglich gemacht, so daß sie heute sowohl in Forschungs- wie in Betriebslaboratorien Eingang gefunden haben.

Darüber hinaus hat sich aber gezeigt, daß die neueren Verfahren gegenüber den älteren Versuchsanordnungen eine erheblich größere Empfindlichkeit besitzen, die sich leicht weiter steigern und den jeweiligen Erfordernissen anpassen läßt. Es war daher naheliegend, zu versuchen, diese Eigenschaften für Titrations nutzbar zu machen, bei denen sich die Änderung der Leitfähigkeit innerhalb des Bereiches verhältnismäßig sehr hoher Widerstände vollzieht, bei denen sich also die Leitfähigkeit nur um einen — absolut gemessen — kleinen Betrag, z. B. von  $1 \cdot 10^{-5}$  auf  $2 \cdot 10^{-5}$  reziproke Ohm<sup>3)</sup> ändert. Solche Verhältnisse liegen bei manchen mikroanalytischen Untersuchungen vor; sie sollen hier an einem geeigneten Falle untersucht werden.

Um die Eignung der Konduktometrie für die quantitative Bestimmung geringer Mengen eines Stoffes zu untersuchen, wurde als Beispiel die Titration des dreiwertigen Arsens in einer wäßrigen Lösung von arseniger Säure mittels Jod gewählt. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Bei der üblichen Durchführung der Bestimmung von größeren Mengen arseniger Säure mit Jodlösung ist es notwendig, in bicarbonatalkalischen Lösungen zu titrieren um durch Herabminderung der  $[\text{H}^+]$  das Gleichgewicht der Reaktion genügend weit nach rechts zu verschieben. Bei der Bestimmung von Mengen unterhalb von etwa

0,1 mg in 50 cm<sup>3</sup> hat es sich jedoch gezeigt, daß die Oxydation auch in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung quantitativ verläuft, so daß sich ein Zusatz von Natriumbicarbonat erübrigt. Solche konduktometrischen Titrations ließen sich daher in rein wäßriger Lösung durchführen.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve läßt sich nach dem Reaktionsschema leicht übersehen. Bis zum Äquivalenzpunkt erfolgt eine starke Steigerung der Leitfähigkeit deswegen, weil während der Titration an die Stelle der schwach dissoziierten und daher nur wenig leitenden arsenigen Säure die stärker dissoziierte Arsensäure und daneben vor allem die weitgehend dissoziierte Jodwasserstoffsäure tritt. Durch die im Überschuß hinzugesetzte alkoholische Jodlösung ändert sich die Leitfähigkeit kaum mehr. Im Titrationsdiagramm weist daher die Kurve zuerst einen geradlinig ansteigenden und dann einen annähernd waagerechten Ast auf. Der Schnittpunkt der Äste, auf die Reagensachse projiziert, zeigt die für die Oxydation des Arsens verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung an. Einige bei der Titration verschiedener Mengen arseniger Säure erhaltene Kurven bringt Abb. 3. Kontrollbestimmungen der Arsenigsäurelösung und der Jodlösung nach anderen Methoden haben ergeben, daß unterhalb der angegebenen Konzentrationen von 0,1 mg pro 50 cm<sup>3</sup> und bei Ausschuß der weiter unten noch näher zu behandelnden Fehlerquellen der so ermittelte Verbrauch an Jodlösung dem nach der Reaktionsgleichung geforderten Wert entspricht.

## 2. Die Apparaturen.

Für die Leitfähigkeitstitrations benutzten wir die Apparaturen<sup>4)</sup> und Methoden mit visueller Beobachtung, wie sie bereits früher mehrfach<sup>5)</sup> beschrieben worden sind. Das diesen Methoden Gemeinsame besteht in dem Ersatz des Telefons bei der bekannten *Wheatstoneschen* Brückenschaltung durch ein Zeigerinstrument. Dadurch wird die direkte Beobachtung der Leitfähigkeitsänderung durch Feststellung einer ihr praktisch proportionalen Änderung des Zeigerausschlages während der Titration ermöglicht. Das bei der Telefonmethode nach jedem Reagenszusatz erforderliche Aufsuchen des neuen Tonminimums wird also vermieden. Als Meßinstrument dient entweder ein Drehspulgalvanometer unter Verwendung eines Gleichrichters oder auch ein empfindliches Wechselstromgalvanometer. Für die mikrochemischen Untersuchungen konnten die Versuchsanordnungen den hier vorliegenden Verhältnissen leicht angepaßt werden, ohne daß dadurch die Einfachheit und Sicherheit der Handhabung irgendwie beeinträchtigt worden wäre.

Die im folgenden besprochenen Titrations haben wir zum Teil mit der Motor-Generator-Apparatur mit Synchron-

<sup>1)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrations und Leitfähigkeitsmessungen; visuelle und akustische Methoden, II. Auflage. Stuttgart 1934 (Band 26 der Sammlung „Die chemische Analyse“).

<sup>2)</sup> Kohlrausch, Ann. d. Physik u. Chemie **26**, 225 [1885]. W. Ostwald, Z. physikal. Chem. **2**, 561 [1888].

<sup>3)</sup> Über die Eignung der Methode für Titrations, bei denen bei einer verhältnismäßig sehr hohen Leitfähigkeit der Lösung die durch die Titration verursachte Änderung im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit nur gering ist, wurde kürzlich bei einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin vorgetragen. Es wurde die Titration in Überchlorsäure gelöster Phosphate mit Bismutylperchlorat ( $\text{BiOClO}_4$ ) besprochen. Hierüber soll demnächst ausführlicher berichtet werden. Solche Verhältnisse liegen allgemein bei Titrations in Lösungen mit reichlich indifferentem Fremdelektrolyt oder bei Untersuchungen über Vorgänge in konzentrierteren Elektrolytlösungen vor.

<sup>4)</sup> Die hier beschriebenen Apparaturen haben wir von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen bezogen.

<sup>5)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, I. c.; G. Jander u. O. Pfundt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 206 [1929]; O. Pfundt, Chem. Fabrik **2**, 184 [1929]; G. Jander u. H. Schorstein, diese Ztschr. **45**, 701 [1932]; E. Rother, G. Jander u. O. Pfundt, Chem. Fabrik **5**, 9 u. 19 [1932].

gleichrichtung<sup>\*)</sup> durchgeführt, die sich vorzüglich bewährt hat. Der gleichgerichtete Strom des Meßzweiges wird hierbei einem gewöhnlichen Drehspulgalvanometer zugeführt, dessen Empfindlichkeit je nach den zu bestimmenden Mengen und den dadurch bedingten Leitfähigkeitsänderungen zwischen  $5 \cdot 10^{-8}$  und  $1 \cdot 10^{-7}$  Amp. pro Skalenteil liegt. — Während man bei den normalerweise durchzuführenden konduktometrischen Titrationen von Elektrolytlösungen mit einem Widerstand von etwa 20–100 Ohm darauf achten muß, Brückendrähte und Galvanometer von relativ geringem Widerstande zu verwenden, weil sonst die Proportionalität von Leitfähigkeitsänderung und Änderung des Zeigerausschlages nicht gewahrt bleibt, liegen die Verhältnisse bei Lösungen hohen Widerstandes anders. Als Brückendraht ist in diesem Falle vorteilhafterweise einer von 200 und mehr Ohm zu wählen. Aus dem gleichen Grunde erwiesen sich für die Messungen, die eine höhere Empfindlichkeit der Versuchsanordnung erforderten, z. B. Millivoltmeter, wie sie gewöhnlich für Temperaturmessungen mit Thermoelementen benutzt werden und

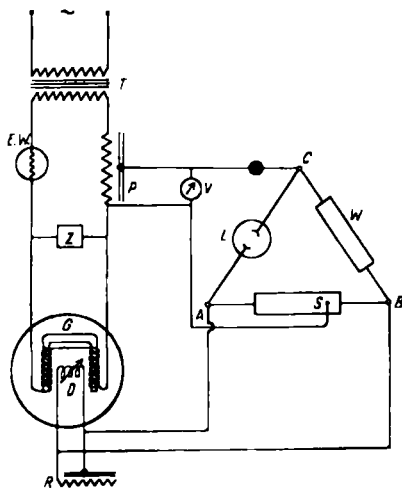


Abb. 1.

die einen inneren Widerstand von etwa 800 Ohm zu haben pflegen, als sehr geeignet.

Zum Teil wurden die Versuche auch mit einer Apparatur ausgeführt, die mit einem Wechselstromgalvanometer (Empfindlichkeit  $10^{-8}$  Amp. pro Skalenteil) arbeitet. Abb. 1 zeigt schematisch die für die mikrochemischen Verhältnisse abgewandelte Schaltung der Wechselstromgalvanometerapparatur<sup>\*)</sup>. Sie unterscheidet sich von der normalen Anordnung durch die Bestandteile der Brückenschaltung, nämlich durch den Ersatz des Gefäßdrahtwiderstandes AB und des Vergleichswiderstandes W durch je einen Stöpselrheostaten, um diese den meist hohen, aber wechselnden Widerständen der Leitfähigkeitsgefäße besser anpassen zu können. Die Brückenspannung, die an die Punkte S und C anzulegen ist, wird über ein Potentiometer P dem Sekundärkreis des Transformators T entnommen. Ein Eisen-Wasserstoff-Widerstand EW hält die Stromstärke in diesem Kreise konstant und gleicht dadurch Netzschwankungen aus. Die Spule D des Wechselstromgalvanometers G, dessen Feld vom Sekundärkreis des Transformators aus erregt wird, liegt an den Enden des Rheostaten AB. In der angegebenen Schaltung der Brücke ist die Empfindlichkeit am größten, wenn der Widerstand W klein gegenüber dem des Leitfähigkeitsgefäßes ist. Zwangsläufig muß man dann den Rheostaten so stöpseln, daß der Widerstand zwischen A und S groß gegenüber dem zwischen S und B ist. Je nach der Größe des Widerstandes im Leitfähigkeitsgefäß gegen Ende der Titration, der zwischen etwa 2000 und 20000 Ohm schwankte, wurde W zu etwa 500–5000 Ohm und AB zu etwa 500–2000 Ohm gewählt.

Alle die geschilderten günstigen Verhältnisse bei der Versuchsanordnung haben, wie gesagt, zwar Gültigkeit für Fälle von der Art der vorliegenden, also für die Titration von Lösungen recht hohen Widerstandes, nicht aber generell.

### 3. Die Beschaffenheit der Lösungen.

Als Jodlösung für konduktometrische Titrationen ist eine Auflösung von Jod in wäßriger Kaliumjodidlösung nicht zu gebrauchen, da bereits durch das Kaliumjodid der Reagenslösung ein dauerndes, starkes Ansteigen der Leitfähigkeit verursacht würde, so daß der Endpunkt der Titration kaum zu erkennen wäre. Da es sich andererseits zeigte, daß der Titer rein wäßriger Jodlösungen dauernd abnahm, wurde mit alkoholischen Jodlösungen titriert. Als Ausgangslösung nahmen wir eine  $\frac{1}{100}$  Lösung von Jod in Alkohol, die, im Dunkeln aufbewahrt, einen konstanten Titer behält. Daraus wurden  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{10000}$  Lösungen durch Verdünnen mit reinem, 99%igem

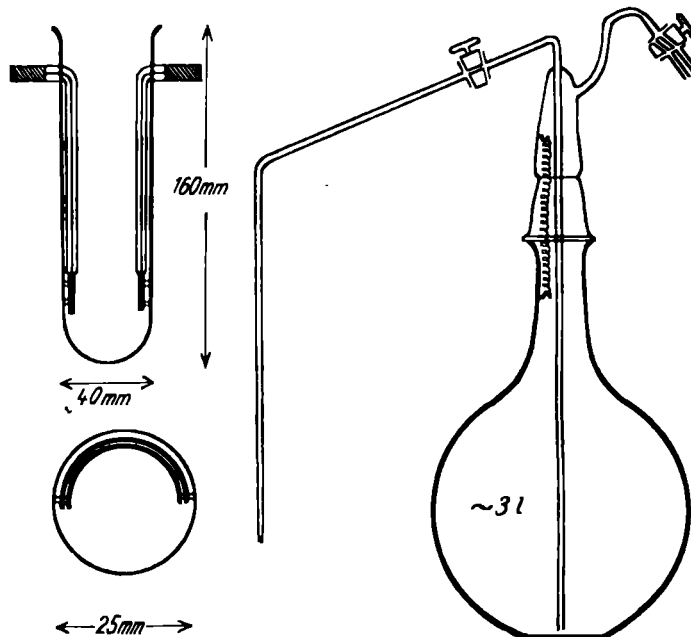


Abb. 2.

Alkohol, der durch Destillieren gereinigt und durch Durchleiten von Stickstoff von gelösten Gasen befreit war, hergestellt. Der Titer der durch Verdünnen mit Alkohol erhaltenen Lösungen war — was nicht besonders überraschte — etwas kleiner als der berechnete und nahm zunächst auch noch weiterhin einige Tage ab. Der Alkohol verbrauchte offenbar etwas Jod. Dann jedoch blieb der Titer für längere Zeit praktisch konstant. Auch mit einer  $\frac{1}{10000}$  alkoholischen Jodlösung konnte noch mit annähernd derselben Genauigkeit wie mit einer  $\frac{1}{10000}$  Lösung titriert werden. Die Lösungen wurden möglichst vor Luft und Licht geschützt und in einer Druckbürette mit Vorratsflasche<sup>\*)</sup> aufbewahrt, so daß über der Lösung ein Luft- (bzw. Stickstoff-) Volumen abgeschlossen war, das sich nicht dauernd erneuern konnte.

Die Einstellung der  $\frac{1}{100}$  Jodlösung erfolgt konduktometrisch gegen eine Arsenigsäurelösung bekannten Gehaltes, zur Kontrolle außerdem auf anderem Wege gegen eine

<sup>\*)</sup> Eine ähnliche Bürette wurde von Zintl u. Riendöcker (Z. anorg. allg. Chem. 161, 377 [1927] u. Berl-Lunge, 8. Aufl., Bd. 1, S. 441) für Makrotitrationen mit luftempfindlichen Maßlösungen beschrieben. Bei der von uns benutzten Bürette saugten wir jedoch beim Füllen die Flüssigkeit nicht an. Durch einen einmal hergestellten Stickstoff-Überdruck konnte vielmehr bei geeigneter Konstruktion die Bürette etwa 20mal gefüllt werden, ohne daß Stickstoff nachgefüllt zu werden brauchte. Diese Anordnung hat sich besonders bei Titrationen mit Maßlösungen, die einen hohen Dampfdruck haben, bewährt (z. B. auch bei Titrationen mit verdünnten wäßrigen Lösungen von  $H_2S$ ).

Tabelle 1.

| Vorgelegte<br>$\frac{n}{1000}$ $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg.<br>$\text{cm}^3$ | mg As<br>etwa | Berechneter Ver-<br>brauch an Jodlösung<br>$\text{cm}^3$ | Verbrauch an etwa<br>$\frac{n}{1000}$ Jodlösung<br>$\text{cm}^3$ | Mittel-<br>wert<br>$\text{cm}^3$ | Abweichung des<br>Mittelwerts vom<br>berechneten in % | Maximale<br>Streuung in % |
|---|---------------|--|--|----------------------------------|---|---------------------------|
| 5   | 0,095         | 2,95   | 2,93; 2,96; 2,91   | 2,933                            | -0,58   | 1,69                      |
| 3   | 0,057         | 1,77   | 1,79   | 1,79                             | +1,13   | —                         |
| 2   | 0,038         | 1,18   | 1,18; 1,21; 1,17; 1,17   | 1,182                            | +0,17   | 3,39                      |
| 1   | 0,019         | 0,59   | 0,6; 0,58  | 0,59                             | 0,00  | 3,40                      |

$\frac{n}{100}$  Natriumthiosulfatlösung. Es ergaben sich übereinstimmende Werte. Die verdünnten Jodlösungen konnten nur konduktometrisch gegen Arsenigsäurelösungen eingestellt werden. Eine Kontrollbestimmung durch Natriumthiosulfatlösung war bei diesen Verdünnungen nicht möglich.

Als Ausgangslösung für arsenige Säure verwendeten wir eine  $\frac{n}{100}$  in zweifach destilliertem Wasser, die über mehrere Monate ihren Titer nicht änderte und gegen Kaliumbromat eingestellt war. Alle anderen bei den folgenden Titrationen verwendeten Konzentrationen wurden aus der Ausgangslösung durch Verdünnen mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt, das für die größten Verdünnungen ( $2 \cdot 10^{-6}n$ ) auch noch von Kohlensäure befreit war. Die konduktometrische Titration von Arsenigsäurelösungen verschieden starker Verdünnung mit ein und derselben  $\frac{n}{100}$  Jodlösung, die gegen die  $\frac{n}{100}$  Arsenigsäurelösung eingestellt war, brachte die Gewähr dafür, daß die Arsenigsäurelösungen beim Verdünnen den Titer nur der Verdünnung entsprechend änderten.

Bei Titrationen bis herunter zu Mengen von 0,02 mg Arsen konnte gewöhnliches destilliertes Wasser benutzt werden. Für die Bestimmung von geringeren Mengen Arsen wurde zum Verdünnen der Lösungen und zum Füllen des Leitfähigkeitsgefäßes ein Wasser verwendet, das durch Destillieren von gewöhnlichem destilliertem Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumpermanganat erhalten war. Korke, Verbindungsgummi und Glasschliffe wurden bei der Destillierapparatur vermieden. Die Verbindung des Destillierkolbens mit dem Zinnrohr eines Kühlers stellte eine auf den Kolben lose aufgesetzte Glashaube her. Die zum Aufbewahren des Wassers und der Lösungen verwendeten Gefäße waren mit Wasserdampf wiederholt und lange ausgedämpft. Kohlenstoffsaurefreies Wasser wurde durch Auskochen und Durchleiten von Stickstoff erhalten. Es wurde in einer durch die Abbildung 2 wiedergegebenen Kochflasche mit aufgeschliffener Kappe unter Stickstoffüberdruck aufbewahrt. So war es längere Zeit haltbar und floß beim Öffnen des Hahnes selbsttätig aus.

#### 4. Durchführung der Versuche.

##### a) Bestimmung von 0,1 bis 0,02 mg Arsen.

In ein Leitfähigkeitsgefäß mit gegenüberliegenden unplatinierten Platinelektroden, wie ein solches durch die Abb. 2 (links oben) schematisch dargestellt ist, wurden verschiedene Mengen einer  $\frac{n}{1000}$  Arsenigsäurelösung eingemessen, mit gewöhnlichem oder 2fach destilliertem Wasser auf etwa 50  $\text{cm}^3$  aufgefüllt und mit einer etwa  $\frac{n}{1000}$  alkoholischen Jodlösung titriert. Die bereits oben erwähnte Mikrobürette mit Vorratsflasche hatte ein Fassungsvermögen von 5  $\text{cm}^3$  und war in 0,01  $\text{cm}^3$  unterteilt. Die enge und lang ausgezogene Spitze der Bürette tauchte während aller Titrationen in die Flüssigkeit ein, die durch einen mechanisch betriebenen Rührer gut durchgemischt wurde. Die Leitfähigkeit stellte sich nach jedem Reagenszusatz sogleich konstant ein, so daß eine Titration nur etwa 3 min dauerte. Die Ergebnisse einer Titrationsserie mit Arsenigsäuremengen, die 0,02 bis 0,1 mg Arsen entsprechen, zeigt Tabelle 1. Die in der dritten Vertikalrubrik angegebenen Kubikzentimeter Jodlösung sind in der Weise berechnet worden, daß die Summe aller Titrationen als richtig angenommen wurde. Danach entsprechen also 28  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{1000}$  Arsenigsäurelösung 16,5  $\text{cm}^3$  etwa  $\frac{n}{1000}$  Jodlösung, 1  $\text{cm}^3$  Arsenigsäurelösung also 0,59  $\text{cm}^3$  Jodlösung.

Eine bei der Titration von etwa 0,04 mg Arsen mit einer  $\frac{n}{1000}$  Jodlösung erhaltene Titrationskurve zeigt Kurve I der Abb. 3. Der Maßstab der graphischen Darstellung wurde bei den einzelnen Titrationen der Ablesgenauigkeit und dem Gesamtverbrauch an Reagens angepaßt. Meistens entsprachen auf der Reagensachse 5 oder 10  $\text{cm}^3$  1  $\text{cm}^3$  Reagens.

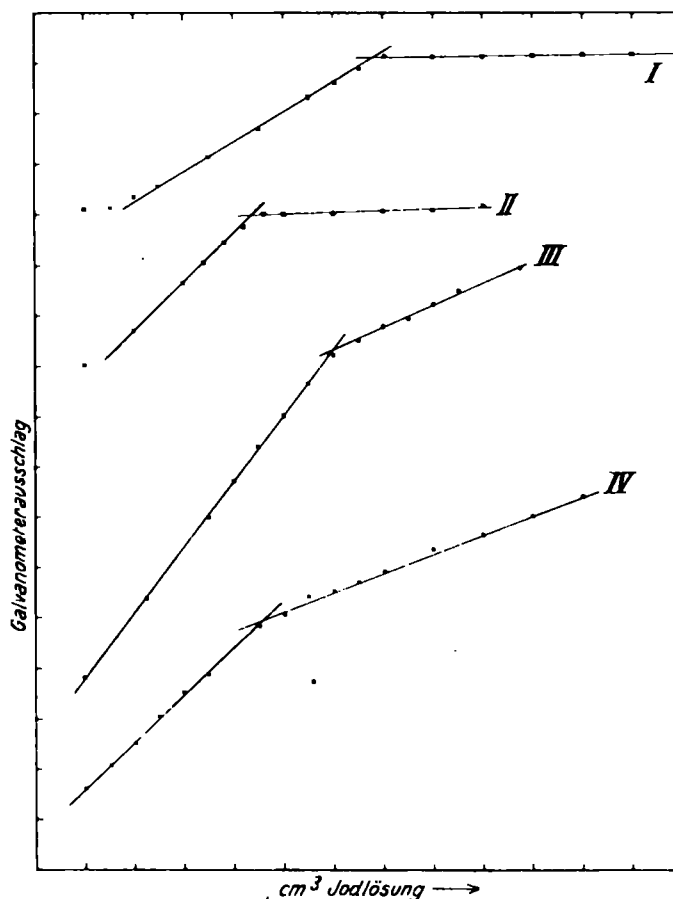


Abb. 3. Die Kurven sind nicht schematisch, sondern nach reellen Meßresultaten gezeichnet; allerdings bedeutet bei den einzelnen Kurven die Einheit der Reagensachse wegen der verschiedenen konstruierten Büretten und der verschieden konzentrierten Jodlösungen die Verwendung fanden, jeweils eine andere Jodmenge.

Tabelle 1 zeigt, daß gute Proportionalität zwischen dem Verbrauch an Jodlösung und den Arsenmengen besteht, und daß der maximale Fehler bei der Bestimmung je nach der Arsenmenge 1 bis 4% beträgt.

Bei der Durchführung der Titrationen ist nun auf die Ausschaltung einiger Fehlermöglichkeiten zu achten, die zu falschen Resultaten führen können. Bei der Titration von Lösungen, die mehr als etwa 0,1 mg Arsen in 50  $\text{cm}^3$  enthalten, macht sich der Einfluß der steigenden  $[\text{H}^+]$  auf das Gleichgewicht der Reaktion bereits bemerkbar, so daß die Oxydation nicht mehr vollständig verläuft. Die Leitfähigkeitskurven scheinen bereits in dem aufsteigenden Ast einen Knick aufzuweisen. Es besteht in diesen Fällen keine genaue Proportionalität zwischen Reagensverbrauch und vorgelegter Arsenmenge, und der aus dem Schnittpunkt sich ergebende Verbrauch an Jod ist zu gering.

Tabelle 2.

| Vorgelegte<br>$n/_{20000}$ $As_2O_3$ -Lsg.<br>$cm^3$ | $\gamma$ As<br>etwa | Berechneter Ver-<br>brauch an Jodlösung<br>$cm^3$ | Verbrauch an etwa<br>0,00015 n-Jodlösung<br>$cm^3$ | Mittel-<br>wert<br>$cm^3$ | Abweichung des<br>Mittelwerts vom<br>berechneten in % | Maximale<br>Streuung in % |
|--|---------------------|---|--|---------------------------|---|---------------------------|
| 10   | 19,0                | 3,41  | 3,44; 3,41; 3,37                                   | 3,41                      | $\pm 0,0$   | 2,0                       |
| 5  | 9,5                 | 1,705   | 1,69; 1,70; 1,72                                   | 1,70                      | -0,3  | 1,8                       |
| 2  | 3,8                 | 0,682   | 0,68; 0,67; 0,69; 0,69                             | 0,68                      | -0,3  | 2,8                       |
| 1  | 1,9                 | 0,341   | 0,34; 0,35   | 0,345                     | +1,2  | 2,9                       |
| 0,5  | 0,95                | 0,171   | 0,18; 0,17; 0,17                                   | 0,175                     | +2,3  | 5,7                       |

Außerdem kann eine im Verlauf der Titration sich ändernde Polarisation, die an den unplatinierten Elektroden besonders leicht auftritt, zu fehlerhaften Messungen führen. Sie äußert sich in inkonstanter Leitfähigkeit und ungleichmäßigem Verlauf der Kurven und ist abhängig von der Stromstärke im Leitfähigkeitsgefäß, also von der Konzentration des Elektrolyten, der Widerstandskapazität und der Größe des Gefäßes sowie der angelegten Spannung. Unter den normalen Versuchsbedingungen fanden wir, daß die Störung durch Polarisation nie auftrat, wenn der Widerstand des Leitfähigkeitsgefäßes etwa 2000 Ohm nicht unterschritt.

Titrationen in einem Gefäß mit platinieren Platinelektroden, in denen Polarisation weitgehend ausgeschlossen ist, ergaben einen Jodverbrauch, der bis zu 50 % unter dem berechneten Wert lag, außerdem war keine konstante Einstellung der Leitfähigkeit zu erreichen, sie stieg dauernd auch nach dem Äquivalenzpunkt langsam an. An den platinieren Elektroden treten anscheinend Adsorption und katalytische Reaktionen auf. Die Mikro-Arsen-Bestimmungen sind daher mit unplatinierten Elektroden durchzuführen.

Zu Beginn der Titration steigt die Leitfähigkeit infolge der Zurückdrängung der Dissoziation der im Wasser gelösten Kohlensäure durch die entstehende Jodwasserstoffsäure weniger steil an als später. Durch das dadurch verursachte anfänglich schwach gebogene Kurvenstück wurde jedoch der Verbrauch an Jod nicht beeinflusst und das folgende geradlinige Stück der Kurve reichte bei den hier vorliegenden Arsenkonzentrationen noch vollkommen aus, um ein sicheres Ergebnis zu erhalten.

#### b) Die Titration von 20 bis herab zu $1\gamma$ Arsen.

Bei der Titration von Arsenigsäurelösungen, die 20 bis  $1\gamma$  Arsen entsprechen, macht sich der Kohlensäuregehalt des Wassers stark störend bemerkbar. Das aus dem schon erwähnten Grunde auftretende gebogene Stück des ersten Kurvenastes reicht dann bis fast zum Äquivalenzpunkt, so daß ein sicheres Zeichnen dieses ansteigenden Kurventeiles unmöglich ist. Wir benutzten daher kohlenstoffsaurefreies Wasser, dessen Herstellung und Aufbewahrung bereits beschrieben wurde. Um bei den hier vorliegenden Mengen eine ausreichende Ausschlagsänderung des Galvanometers zu erreichen, titrierten wir in einem Leitfähigkeitsgefäß mit ringförmig angeordneten, unplatinierten Elektroden, die einen Abstand von 2 mm und eine Größe von etwa  $7 \times 25$  mm aufwiesen. Abb. 2 (links unten) zeigt einen Querschnitt durch das Gefäß. Auch in diesem Gefäß ist natürlich die Vermeidung von Polarisation zu beachten. Unter Verwendung eines empfindlicheren Galvanometers wäre aber auch noch mit dem normalen Leitfähigkeitsgefäß eine ausreichende Änderung des Zeigerausschlages zu erreichen gewesen.

Für die Titration wurden nun wechselnde Mengen einer  $2 \cdot 10^{-5}$  n-Arsenigsäurelösung in das Ringelektrodengefäß eingemessen, auf etwa 15 bis 20  $cm^3$  mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser aus der Druckflasche aufgefüllt und mit einer etwa  $1,5 \cdot 10^{-4}$  n-alkoholischen Jodlösung titriert. Ein kleiner schraubenförmiger Rührer drehte sich seitlich von den Elektroden. Bei dieser Versuchsanordnung stieg bereits die Leitfähigkeit der vorgelegten

Arsenigsäurelösung ohne Jodzusatz langsam an, da Kohlendioxyd aus der Luft aufgenommen wurde. Die Titrationen waren aber bei den hier vorliegenden Konzentrationen trotzdem noch mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen. Zur völligen Vermeidung des Fehlers wurde aus einer Stahlflasche Stickstoff in einem langsamen Strom über die Flüssigkeit im Leitfähigkeitsgefäß geleitet. Eine Serie auf diese Weise durchgeführter Titrationen zeigt Tabelle 2. In Kurve II der Abb. 3 ist die Titration einer Lösung mit etwa  $2\gamma$  Arsen durch eine  $1,5 \cdot 10^{-4}$  n-Jodlösung wiedergegeben. Aus Tabelle 2 ergibt sich eine ausreichende Proportionalität zwischen Reagensverbrauch und vorgelegter Arsenmenge; 1 bis  $2\gamma$  in Form von arseniger Säure sind hiernach noch mit einer Genauigkeit von 3 bis 6 % zu bestimmen.

#### c) Die Titration von Mengen unter $1\gamma$ Arsen.

Um die Empfindlichkeit der Versuchsanordnung weiter zu steigern, benutzten wir für die nun folgenden mikrochemischen Untersuchungen die Motor-Generator-Apparatur mit Synchrongleichrichtung. Sie hat gegenüber der Wechselstromgalvanometerapparatur den Vorteil, daß sie die Verwendung beliebig stromempfindlicher Gleichstrominstrumente gestattet. So nahmen wir u. a. ein Instrument der Firma *Siemens & Halske*, dessen größte Empfindlichkeit 0,1 mA für die ganze Skala beträgt, später ein gewöhnliches Millivoltmeter mit Bandaufhängung und einem inneren Widerstand von 950 Ohm. Solche Instrumente sind weit verbreitet für Temperaturmessungen mit Thermoelementen. Die Empfindlichkeit war 0,1 mV pro Skalenteil. Das letztere Instrument zeigte noch bei der Titration von  $0,1\gamma$  Arsen eine Ausschlagsänderung, die sich beinahe über den ganzen Meßbereich erstreckte.

Bei der Titration kleinster Mengen (etwa  $10^{-4}$  mg) Arsen ist es wegen der auf höchste Empfindlichkeit eingestellten Versuchsanordnung bereits schwierig, eine konstante Anfangsleitfähigkeit aufrechtzuerhalten. Die vorgelegte, wäßrige Arsenigsäurelösung zeigt auch beim Überleiten von Stickstoff dauernd ein langsames Ansteigen der Leitfähigkeit, das wohl auf Spuren von Verunreinigungen ( $CO_2$ ?) des Bombenstickstoffs zurückzuführen ist. Nachdem aber der Stickstoff durch Argongas aus einer Bombe ersetzt war, wurde die Leitfähigkeit wenigstens annähernd konstant. Als Leitfähigkeitsgefäß wurde für diese minimalen Mengen ein kleines Ringelektrodengefäß verwendet, in dem man Titrationen mit 3 bis 4  $cm^3$  Flüssigkeit ausführen konnte. Es hatte einen Durchmesser von 15 mm, die Größe der Elektroden betrug etwa  $8 \times 15$  mm.

Um nicht mit übermäßig verdünnten Jodlösungen titrieren zu müssen, benutzten wir eine in Anlehnung an Angaben von *Düsing*<sup>7)</sup> konstruierte Bürette, mit der ohne Schwierigkeit Reagensmengen bis herab zu 0,0005  $cm^3$  in das Leitfähigkeitsgefäß eingemessen werden können.

<sup>7)</sup> H. Düsing, Chem. Fabrik 7, 313 [1934].

Tabelle 3.

| Vorgelegte<br>$\eta/_{100000}$ $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg.<br>$\text{cm}^3$ | $\gamma$ As<br>etwa | Berechneter Ver-<br>brauch an Jodlösung<br>$\text{cm}^3$ | Verbrauch an Jodlösung<br>$\text{cm}^3$ | Mittel-<br>wert<br>$\text{cm}^3$ | Abweichung des<br>Mittelwerts vom<br>berechneten in % | Maximale<br>Streuung in % |
|---|---------------------|--|---|----------------------------------|---|---------------------------|
| 10  | 0,8                 | 0,320  | 0,318; 0,326                            | 0,322                            | + 0,6   | 2,5                       |
| 5   | 0,4                 | 0,160  | 0,151; 0,161                            | 0,156                            | — 2,5   | 6,4                       |
| 3   | 0,24                | 0,096  | 0,095; 0,094; 0,095                     | 0,095                            | — 1,0   | 1,1                       |
| 2   | 0,16                | 0,064  | 0,062; 0,066; 0,065                     | 0,064                            | 0,0   | 6,2                       |
| 1   | 0,08                | 0,032  | 0,035; 0,032; 0,033                     | 0,033                            | + 3,0   | 9,1                       |
| 0,5   | 0,04                | 0,016  | 0,018                                   | 0,018                            | + 12,5  | —                         |

Die Bürette (Abb. 4) besteht aus einem sogenannten KPG-Rohr von Schott und Gen. in Jena, das einen völlig gleichmäßigen Durchmesser von 2,52 mm aufweist, so daß genau 20 cm des Rohres 1  $\text{cm}^3$  Flüssigkeit enthalten. In diesem Rohr wird mittels eines kleinen, unteretzten Getriebes ein Stempel verschoben, der die Jodlösung aus der zu einer Capillare ausgezogenen Spitze der Bürette herausdrückt. Der Stempel besteht aus 2 je 10 mm langen genau an die Rohrwandung anschließenden V2A-Stahl-Stücken, zwischen die zwecks absoluter Dichtung mittels eines Gewindes ein Leder-scheibchen als Dichtung eingeklemmt ist. Die Führung des Stempels erfolgt durch einen etwas dünneren Stahldraht, der über eine Zahnstange mit dem Getriebe in Verbindung steht. Das Getriebe wird durch zwei Handräder — eins für Grob- und eins für Feineinstellung — bewegt. Die Ablesung erfolgt an einer auf der Zahnstange angebrachten Millimeterteilung, die Feinablesung an der Trommelteilung des Handrades. Ein

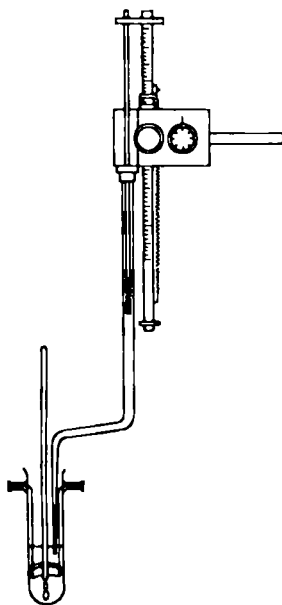


Abb. 4.

Teilstrich der Trommel entspricht einer Vorwärtsbewegung des Stempels von 0,1 mm oder einem Volumen von 0,0005  $\text{cm}^3$ . Die Füllung der Bürette ist auch äußerst einfach. Während die Spitze in die  $10^{-4}$ -n-Jodlösung eintaucht, wird durch Drehen des einen Handrades die Flüssigkeit hochgesaugt. Die beim ersten Füllen zwischen dem Stempel in der Flüssigkeit verbleibende Luftblase wird alsdann durch Kippen der Bürette und Klopfen entfernt.

Es gelingt so, noch eine Menge von 0,5  $\text{cm}^3$  einer  $2 \cdot 10^{-8}$  n-Arsenigsäurelösung (=  $4 \cdot 10^{-5}$  mg Arsen) in 3  $\text{cm}^3$  Wasser mit einer  $1 \cdot 10^{-4}$  n-Jodlösung zu titrieren. Die Reagenslösung war also dreihundertmal konzentrierter als die vorgelegte, zu titrierende.

Für die Titrationen wurden verschiedene Mengen einer  $2 \cdot 10^{-6}$  n-Arsenigsäurelösung in das Leitfähigkeits-

gefäß eingefüllt, aus dem vorher durch Einleiten von Stickstoff (bzw. Argon) die Kohlensäure vertrieben war. Die Zugabe der Jodlösung erfolgte in gleichen Zeitabständen, ebenso wurde die Ausschlagsänderung, die sich auch bei diesen extremen Verdünnungen schnell einstellte, jeweils nach der gleichen Zeit abgelesen. So konnte der Einfluß einer wenn auch äußerst geringen, aber gleichmäßigen Leitfähigkeitszunahme eliminiert werden, die trotz des notwendigen Überleitens von Argongas über die Arsenigsäurelösung etwa noch auftreten kann. Die auf diese Weise durchgeführten Titrationen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Eine Titrationskurve, die mit 0,5  $\text{cm}^3$  einer vorgelegten  $2 \cdot 10^{-8}$  n-Arsenigsäurelösung erhalten wurde, zeigt Kurve III der Abb. 3.

Die erhaltenen Werte zeigen die gute Proportionalität zwischen der vorgelegten Arsenigsäuremenge und dem Verbrauch an Jodlösung und beweisen die Brauchbarkeit der Versuchsanordnungen und Apparaturen mit visueller Beobachtung für konduktometrische Messungen und Titrationen im Gebiete extrem kleiner Mengen. Interessehalber sei darauf hingewiesen, daß die Leitfähigkeiten der letztbehandelten, mikrochemisch untersuchten Lösungen schon in der Größenordnung der Leitfähigkeit von weitgehend gereinigtem Wasser selbst liegen.

### 5. Weitere Anwendungsmöglichkeiten.

Die mitgeteilten, mikrochemischen Leitfähigkeitstitrationsen können u. a. praktische Verwendung finden bei der Ermittlung des Arsengehaltes von Aerosolen z. B. bei Industriestäuben und -nebeln, sowie für die Bestimmung des 3wertigen Arsens in organischen Verbindungen. Versuche haben nämlich ergeben, daß in einigen von uns titrierten organischen Verbindungen sowohl in wäßriger als auch in alkoholischer Lösung die Oxydation des 3wertigen Arsens ebenso schnell und glatt verläuft wie bei der arsenigen Säure.

Tabelle 4.

| Vorgelegte<br>$\eta/_{100000}$<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ -Lsg. | mg As<br>etwa | Berechneter<br>Verbrauch an<br>Jodlösung<br>$\text{cm}^3$ | Verbrauch an<br>etwa $\eta/_{100000}$<br>Jodlösung<br>$\text{cm}^3$ |
|--|---------------|---|---|
| 5  | 0,001         | 0,2495  | 0,252   |
| 2  | 0,0004        | 0,0998  | 0,0985  |
| 1  | 0,0002        | 0,0499  | 0,0505  |

So ergab sich z. B. bei einer Titration von  $10^{-3}$  mg Salvarsan-Natrium der erwartete Kurvenverlauf. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse von 3 Titrationen verschiedener Mengen einer etwa  $5 \cdot 10^{-8}$  n-Lösung von Phenylarsinoxyd zusammengestellt. Kurve IV der Abb. 3 zeigt den Verlauf einer Titration von 1  $\text{cm}^3$  dieser Lösung, einer Menge von  $0,2 \cdot 10^{-3}$  mg Arsen entsprechend. Die Bestimmungen sind auch noch bei diesen geringen Mengen, die also  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $0,2 \cdot 10^{-3}$  mg Arsen enthalten, schnell und einfach durchzuführen. In ganz entsprechender Weise lassen sich Diphenylarsenigsäure und ihre Derivate titrieren. [A. 28.]