

Die elektrolytisch-potentiometrische Mikrobestimmung von Säuren und Laugen, von Schwefel und Kohlenstoff

Von Prof. Dr. W. OELSEN und Dr. G. GRAUE, Clausthal/Harz

Aus dem Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereiwesen der Bergakademie Clausthal/Harz

Durch die elektrolytisch-potentiometrische Titration gelingt es, mit Hilfe einer verhältnismäßig einfachen Anordnung, Säuren, Laugen sowie organisch oder anorganisch gebundenen Schwefel oder Kohlenstoff in kurzer Zeit aus der verbrauchten Strommenge zu bestimmen. Die Verfahren sind besonders für Serien von Betriebsuntersuchungen gut geeignet.

Seit jeher werden Elektrizitätsmengen sehr genau gemessen, indem man die beim Stromdurchgang aus wässrigen Lösungen abgeschiedene Menge geeigneter Substanzen analytisch, etwa durch Wägung oder Titration, feststellt oder entsprechend Oxydations- oder Reduktions-Vorgänge zur Bestimmung des verbrauchten Stroms benutzt. Silber-Coulombmeter, Stiazähler und Jod-Coulombeter beruhen auf derartigen Reaktionen bzw. der Tatsache, daß nach dem Faradayschen Gesetz durch 96500 Coulomb ein Äquivalent umgesetzt wird.

Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, d. h. Vermeidung von Nebenreaktionen oder Überspannungen, sollte es dann auch umgekehrt möglich sein, aus der verbrauchten Strommenge Rückschlüsse auf die Menge einer elektrolytisch umgesetzten Substanz zu ziehen. Merkwürdigerweise hat man aber von dieser Möglichkeit auch dann noch nicht Gebrauch gemacht, als schon längst elektrochemische Methoden in der analytischen Chemie vielfach angewandt wurden, um Ablauf und Endpunkt von Reaktionen messend zu verfolgen. Die Reaktionen selbst geschahen bisher noch allgemein mit den gewohnten Methoden der Chemie.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde bereits von Versuchen berichtet, den Gang der Analyse dadurch einheitlich zu gestalten, daß man auch die Reaktionen selbst mit Hilfe des elektrischen Stromes vornimmt, und daß mit der Strommenge die umgesetzte Substanzmenge bestimmt wird. Damit erübrigt sich die Herstellung von Maßlösungen, was besonders dann wichtig ist, wenn sehr kleine Mengen oder Konzentrationen bestimmt werden sollen, da die Einstellung und das Arbeiten mit sehr verdünnten Titerlösungen schwierig ist. Stattdessen wird nun mit Ampèremeter und Stoppuhr die zur elektrolytischen Titration verbrauchte Strommenge gemessen.

Arbeiten, unabhängig von diesen Untersuchungen, an anderer Stelle^{2, 3, 4, 5)} ließen es als notwendig erscheinen, die Bedingungen der elektrolytischen Titration noch genauer zu überprüfen und methodisch weiter zu entwickeln.

Die potentiometrische Anzeige

Man beobachtet die Reaktionen potentiometrisch. Dazu dient ein kleines Platinblech, dem ein Stromschlüssel gegenübersteht. Dieser ist, um den Übergangswiderstand gering zu halten, beiderseitig mit Kollodiummembranen verschlossen⁶⁾ und stellt die elektrolytische Ver-

bindung zu einer 2n-Na-Acetat-Elektrode her, die als Umschlags-Elektrode dient. Der Stromkreis wird durch ein Galvanometer geschlossen, z. B. ein Temperaturmeßgerät (870 Ohm, 1 Skalenteil = 0,0001 Volt) oder besser ein Spiegelgalvanometer nach Rustrat KSG 6.

Die Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige läßt sich wesentlich steigern, wenn man der Lösung ein Leitsalz zusetzt¹⁾. In Bild 1 ist dargestellt, wie die Ausschlagsweite des Galvanometers bei der Anzeige einer gegebenen Menge Schwefelsäure durch Alkalisulfat-Zusatz zur Lösung vergrößert wird. Es ergibt sich, daß bereits bei 2 bis 3 g/l das Optimum erreicht wird. Im übrigen ist auch für die Elektrolyse die Anwesenheit von reichlich Alkalialsalz erforderlich, da es sich bei dem Verfahren im Grunde um eine Alkalielektrolyse handelt.

Da die Platin-Indikatorelektrode praktisch als Sauerstoff-Elektrode arbeitet, muß man der Lösung auch noch etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzen. Bild 2 zeigt, daß 3–5 ml (35%ig) im Liter die Empfindlichkeit der Anzeige wesentlich steigern, aber größere Mengen die Ausschlagsweite wieder stark herabsetzen.

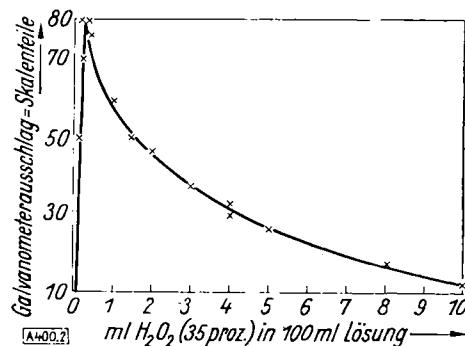


Bild 1
Steigerung der Ausschlagsweite des Galvanometers durch Zusatz von Kalium/Natriumsulfat zur Lösung

¹⁾ W. Oelsen u. P. Goebels, Stahl u. Eisen 69, 33–40 [1950].
²⁾ L. Szabolcs u. S. Somogyi, Z. physik. Chem. 112, 313 [1938].
³⁾ J. Epstein, H. A. Sober, S. D. Silver, Analyt. Chemistry 19, 675 [1947].
⁴⁾ E. H. Swift u. Mitarb., Analyt. Chemistry 22, 332, 889, 1565 [1950].
⁵⁾ A. Schleicher, Z. analyt. Chem. 130, 1 [1949]; 131, 325 [1950].
⁶⁾ Zur Herstellung der Membranen wird ein Tropfen Kollodium auf einer Glasplatte verstrichen, das entstehende Häutchen vor dem völligen Trocknen abgezogen und mit einem Gummiring über der Öffnung des Stromschlüssels befestigt. Dann werden Gummiring und Rand der Membran durch Überstreichen mit Kollodium abgedichtet. Die nun fertige Membran wird unter Wasser aufbewahrt.

Die Steigerung der Ausschlagsweite bedeutet nicht, daß bei einer Titration eine größere Menge H- oder OH-Ionen erforderlich wäre (Säure oder Lauge), um den Zeiger des Meßinstruments auf den Umschlagspunkt Null

zurückzuholen. Etwas anderes ist es natürlich, wenn sich während einer Bestimmung die Menge des Wasserstoffsperoxyds ändert.

Die Elektrolyse

Man wird bei elektrolytischen Reaktionen, wie etwa der Abscheidung eines Metalls, dafür sorgen, daß die Chance für die zu entladenden Ionen möglichst groß ist. Deshalb

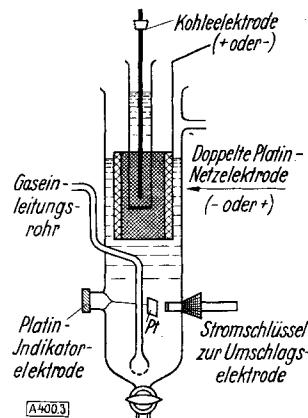


Bild 3
Elektrolysezelle

unter Umständen auch Reaktionsgase in die Lösung drückt⁷). Der Sauerstoff-Strom garantiert nun nicht nur ein sicheres Arbeiten der Indikatorelektrode, sondern sorgt auch für eine kräftige Durchwirbelung der Lösung. Damit wird eine mechanische Röhreinrichtung überflüssig.

In das Gefäß, bzw. in die zu analysierende Lösung, hängt eine einfache Elektrolyseeinrichtung hinein. Sie besteht aus einem Glasrohr, das unten durch eine Kollodiummembran gegen die Lösung abgeschlossen ist. Als Elektrode dient in dem mit Leitsalz gefüllten Röhrchen ein Kohlestab. Als Gegenelektrode befindet sich jenseits der Membran, parallel zu dieser, in der zu analysierenden Lösung ein Platinblech, das die Membran zugleich gegen das Ansetzen von Gasblasen schützt, oder besser eine Platin-Netzelektrode mit eingesetztem Platinboden.

Beim Einschalten eines Gleichstroms wandern Ionen durch die Membran und machen die zu titrierende Lösung je nach Stromrichtung alkalischer oder saurer. Da man die Stromstärke mit einem einfachen Schiebewiderstand beliebig verändern kann, läßt sich die „Konzentration“ des Titierstroms in weiten Grenzen variieren und der zu analysierenden Lösung anpassen. Die Menge der elektrolytisch in die Lösung geschickten Ionen ergibt sich aus der konstant gehaltenen Stromstärke mal der Zeit in Sekunden.

Gleichzeitig mit der Acidität der titrierten Lösung ändert sich umgekehrt auch die Leitsalzlösung im Elektrolysierrohr. Deshalb muß dieses, damit keine störenden Diffusionseffekte auftreten können, sofort nach Abschluß jeder Titration aus dem Reaktionsgefäß herausgenommen und in Wasser gesetzt werden. Außerdem wird von Zeit zu Zeit die Leitsalzlösung in ihm ausgewechselt. Man kann diese Schwierigkeiten vermeiden, wenn man eine Elektrolysezelle benutzt, wie sie im Bild 4 gezeigt wird. Bei dieser sorgt ein dünnes Zuleitungsrohr dafür, daß ständig die neutrale Leitsalzlösung aus einem Vorratsgefäß in den Raum am Diaphragma zufließt. Er wird nach oben durch eine grobe Siebplatte abgeschlossen, so daß das Leitsalz kontinuierlich in Richtung des Überlaufes abströmen kann. Dadurch wird die an der Kohlelektrode entstehende Säure oder Lauge vom Diaphragma ferngehalten und durch den Überlauf fortgespült. Der Einbau einer Siebplatte kann unterbleiben, ist aber auch insofern ratsam, als

dadurch die Kollodiummembran vor Beschädigung beim Einsetzen der Kohlelektrode geschützt wird. Die Dimensionen der Zelle können sehr klein gehalten werden, z. B. 8×100 mm.

Die Potentialkonstanz

Beobachtet man das Potential einer frisch hergestellten Reaktionslösung, die außer Wasserstoffsperoxyd auch Alkalisulfat als Leitsalz enthält⁸), so wird man u. U. finden, daß es sich mehr oder weniger schnell ändert. Das wird durch den Zusatz des Leitsalzes nicht nur besonders gut sichtbar, sondern dieses kann auch dafür verantwortlich sein. Als wesentliche Ursache der störenden Potentialänderung fanden sich kolloide Bestandteile, die oft schon im Wasser vorhanden sind⁹). Sehr viel leichter werden sie aber noch durch das Alkalisulfat eingeschleppt, sofern man dieses nicht besonders reinigt. Häufig treten solche Störungen auch noch nachträglich auf, z. B. wenn man die Lösung mit Natronlauge neutralisiert hat, die ja immer Kieselsäure enthält. Dementsprechend bricht das Potential auch zusammen, wenn man mit Absicht, etwa durch Zugabe von Wasserglas, Kolloide in die Lösung hineinbringt. Wesentlich ist, daß die Ursache dieser Störungen leicht beseitigt werden kann. Dazu muß man die gegen die 2n-Natriumacetat-Elektrode neutrale Leitsalzlösung kurz mit Aktivkohle aufkochen und nach dem Abkühlen durch ein hartes Filter gießen. Auch danach braucht eine Reaktionslösung meist noch ein Weilchen, bis das Potential ins Gleichgewicht kommt. Man erhält indessen schnell Potentialkonstanz wenn man elektrolytisch titriert.

Schaltet man nämlich in einer nicht zuvor gereinigten Lösung die Elektrolyseeinrichtung ein, so wandern die störenden Bestandteile mit dem Strom, werden an der Elektrode koaguliert und dadurch unschädlich gemacht. Neue können aber nicht zuwandern, da die Membran sie nicht durchläßt. So werden die Störungen mehr und mehr verschwinden.

Um das zu zeigen, wurde eine nach Zugabe von Wasserstoffsperoxyd und ungereinigtem Leitsalz zunächst saure Reaktionslösung durch Einschalten des Elektrolyserstromes neutralisiert, d. h. auf den Galvanometerausschlag Null zurücktitriert. Dann wurden jeweils 2 ml einer n/100 Schwefelsäure zugesetzt und wieder auf Null zurücktitriert. Mit Ampèremeter und Stoppuhr wurde die dazu notwendige Strommenge bestimmt. (Wichtig ist es, die Einstellung des Nullpunktes vor und bei der Titration mit gleicher Stromstärke vorzunehmen). Eine Erneuerung der Reaktionslösung zwischen den einzelnen Titrationen unterblieb.

⁸⁾ Das Leitsalz, 50 g Natriumsulfat und 50 g Kaliumsulfat, wird in 1 l Wasser gelöst und die erforderliche Menge jeweils der Reaktionslösung zugesetzt.

⁹⁾ Die Bildung von Kolloiden in neutralen und sogar schwach sauren Lösungen wurde besonders mit radioaktiven Methoden bewiesen. Sie entstehen selbst in Verdünnungen bei denen eine echte Löslichkeit zu erwarten wäre. S. hierzu O. Hahn u. L. Imré, Z. physik. Chem. A, 144, 161 [1921]; Haissinsky: Les Radiokolloides. Paris 1934; E. Broda u. I. Erber, Mh. Chem. 81, 53 [1950].

⁷⁾ G. Thanheiser u. P. Dickens, Arch. Eisenhüttenwes. 7, 557 [1933].

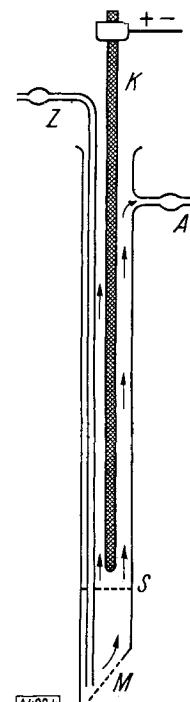


Bild 4
Elektrolysezelle.
Z Zuleitungsrohr; S Siebplatte; M Kollodiummembran; A Ablauf; K Kohlelektrode

Tabelle 1 bringt das Ergebnis.

Reaktionslösung: 3 g Alkalisulfat ungereinigt und 2 ml $H_2O_2/1$				
Berechnung: 1 Mol $H_2SO_4 - 2 \times 96500$ Coulomb				
1 Coulomb — 0,508 mg H_2SO_4				
Amp.	sec.	Coulomb	H_2SO_4 theor. mg	H_2SO_4 gefund. mg
0,02	73,6	1,47	0,98	0,75
	78,0	1,56		0,79
	82,0	1,64		0,84
	94,4	1,89		0,96
	95,8	1,92		0,98
	96,2	1,92		0,98
	96,2	1,92		0,98

Tabelle 1. Titration einer Schwefelsäure

Man erkennt, daß erst nach einiger Zeit Werte erhalten werden, die einer Stromausbeute nach dem Faradayschen Gesetz entsprechen. Es sind eben vorher noch störende Bestandteile in der Lösung, die zum Auftreten der besprochenen Nebenreaktionen führen.

Daraus folgt, daß es notwendig ist, mit gereinigtem Leitsalz oder schon elektrolytisch austitrierten Lösungen zu arbeiten. Benutzt man diese, so lassen sich Säuren und Laugen mit großer Genauigkeit elektrolytisch titrieren, wie sich aus den folgenden Tabellen ergibt, die bei Verwendung einer Netzelektrode erhalten wurden.

Berechnung: 1 Mol $H_2SO_4 - 2 \times 96500$ Coulomb				
1 Coulomb — 0,508 mg H_2SO_4				
2 g Leitsalz gereinigt/1 und 3 ml H_2O_2				
Amp.	sec.	Coulomb	H_2SO_4 theor. mg	H_2SO_4 gefund. mg
0,2	24,6	4,92	2,45	2,50
	24,4	4,88	2,45	2,48
	24,2	4,84	2,45	2,46
0,1	47,8	4,78	2,45	2,43
	48,2	4,82	2,45	2,45
	48,4	4,84	2,45	2,46
	19,4	1,94	0,98	0,98
	19,6	1,96	0,98	0,99
	19,2	1,92	0,98	0,97
0,06	32,6	1,96	0,98	1,00
	32,4	1,94	0,98	0,99
	32,6	1,96	0,98	1,00
0,04	48,6	1,94	0,98	0,99
	47,2	1,89	0,98	0,96
	49,0	1,96	0,98	0,99
0,02	47,2	0,94	0,49	0,48
	47,6	0,95	0,49	0,48
	49,2	0,98	0,49	0,50
	48,4	0,97	0,49	0,49
	23,6	0,47	0,25	0,24
	25,6	0,51	0,25	0,26
0,01	48,4	0,48	0,25	0,24
	27,6	0,28	0,147	0,142
	29,6	0,29	0,147	0,147
	29,2	0,29	0,147	0,147
	28,8	0,29	0,147	0,147

Tabelle 2. Titration einer Schwefelsäure

Entsprechend wurde Salzsäure und bei umgekehrter Stromrichtung auch Natronlauge titriert. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 3 und 4.

Reaktionslösung: 2 g Alkalisulfat/1 + 3 ml H_2O_2 (37 proz.) Sauerstoff-Strom				
Berechnung: 1 Mol $HCl - 96500$ Coulombs				
1 Coulomb — 0,378 mg HCl				
Amp.	sec.	Coulomb	HCl theor. mg	HCl gefund. mg
0,01	19,4	0,194	0,073	0,073
	19,1	0,191	0,073	0,072
	18,8	0,188		0,071
	19,2	0,192		0,073
	18,8	0,188		0,071
	19,0	0,190		0,072
0,005	38,2	0,191		0,072
	18,6	0,093	0,037	0,035
	19,4	0,097	0,037	0,037
	19,0	0,095	0,037	0,036
	9,6	0,048	0,018	0,018

Tabelle 3. Elektrolytische Titration von Salzsäure

Titration einer Natronlauge				
2 g Leitsalz gereinigt im 1				
1 Coulomb — 0,415 mg $NaOH$				
Amp.	sec.	Coulomb	$NaOH$ mg theor.	$NaOH$ mg gefunden.
0,01	18,4	0,18	0,08	0,08
	18,6	0,18	0,08	0,08
	94,0	0,94	0,40	0,39
	93,0	0,93	0,40	0,38
	93,4	0,93	0,40	0,39
0,02	93,6	1,87	0,80	0,78
	93,4	1,87	0,80	0,78

Tabelle 4

Unter den angeführten Bedingungen ist es also möglich, durch elektrolytische Titration sehr kleine Mengen von Säuren oder Laugen zu bestimmen.

Bestimmung von Schwefel

Über die Bestimmung des Schwefels, gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten, die letzten Endes erkennen lassen, daß alle bisher bekannten Methoden Mängel haben. Das gilt auch von der besonders oft benutzten Verbrennungsmethode, bei der das zunächst gebildete Schwefeldioxid in einer Vorlage, die Wasserstoffsuperoxyd enthält, zu Schwefelsäure oxydiert und diese titriert wird. Thanheiser und Dickens⁷⁾ haben daraus eine potentiometrische Schnellmethode entwickelt. Allerdings erhält man nur unter bestimmten Voraussetzungen reproduzierbare Werte. So soll der Faktor der Lauge mit der titriert wird, durch Verbrennen einer Substanz mit bekanntem Schwefel-Gehalt ermittelt werden. Außerdem sollen austitrierte Lösungen nicht noch einmal benutzt, sondern grundsätzlich durch eine frische Absorptionslösung ersetzt werden.

Die letzte Vorschrift ist notwendig, weil bei der Titration mit Natronlauge, aber auch durch die Verbrennungsgase immer Fremdstoffe eingeschleppt werden, die zu dem besprochenen Gleiten des Potentials führen. Außerdem wird ja auch Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Problematischer ist die Frage, ob nicht durch die empirische Titierung Differenzen bei der Absorption des Schwefeldioxys eliminiert werden sollen. Tatsächlich ist dies der Fall.

Die elektrolytische Titration ergab zunächst bei höheren Schwefel-Gehalten zu niedrige Werte. Eine Überprüfung mit einer Fixanal-Natronlauge zeigte, daß diese Werte dem wirklichen Schwefelsäure-Gehalt der Absorptionslösung entsprachen. Die Konventionalmethode hätte also nur dadurch scheinbar richtige Werte gegeben, daß auch die Titrierlauge den gleichen Absorptionsfehler hatte, wie er bei der Analyse selbst auftrat. Er betrug bis zu 10%.

Die Absorption wird praktisch vollständig, wenn sich in der Lösung die Platin-Netzelektrode befindet, die für die elektrolytische Titration notwendig ist. Sie wird so gebogen, daß sie zwei Gitterkreise bildet, von denen der Innere wie ein Korb unten mit einem Platinblech abgeschlossen wird. Dadurch müssen die aufsteigenden Gasblasen zwischen den Platin-Netzwänden hindurch, wobei der Umsatz zu Schwefelsäure katalytisch beschleunigt wird.

Außerdem bewährt es sich, Leitsalz, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd in einer Vorratsflasche fertig zu mischen und schon dort mit Sauerstoff zu sättigen. Drückt man diese Lösung in das Reaktions-Gefäß, hat man kaum noch Schwierigkeiten mit dem Potential. Ist dieses konstant, titriert man elektrolytisch auf die Potentialdifferenz Null gegen die 2-n Natriumacetat-Elektrode zurück. Dabei wird zugleich die richtige Stromstärke eingestellt. Dann kann man mit der Verbrennung beginnen. Diese erfordert 1200°C und einen scharfen Sauerstoff-Strom, der auch in der Lösung für die gute Absorption der Verbrennungsgase notwendig ist. Da Eisenoxyd verdampft, das nicht vollständig abgefiltert werden kann und daher in die Lösung gerät, muß diese ständig erneuert werden, damit kein Gleiten des Potentials eintritt. Die in Tabelle 5 aufgeführten Versuchsreihen zeigen, daß man brauchbare Ergebnisse erhält, sofern die Einwaage nicht zu hoch ist.

Ofentemp. 1250° C. Sauerstoff-Strom. Absorptionslösung: 2 ml Wasserstoffsuperoxyd (37 proz.); 0,2 g Leitsalz, gereinigt, in 100 ml.

Berechnung: 1 Mol Schwefel — 2 × 96500 Coulomb
1 Coulomb — 0,166 mg Schwefel

A. Normalstahl mit 0,037% Schwefel

Einwaage mg Stahl	Amp.	sec.	Coulomb	S theor. mg	S gefund. mg	S gefund. %
523	0,01	105	1,05	0,193	0,174	0,033
312		66,8	0,67	0,115	0,111	0,035
285		62,0	0,62	0,105	0,103	0,036
265		58,2	0,58	0,098	0,097	0,036
174		38,6	0,39	0,065	0,065	0,037
162		36,2	0,36	0,060	0,060	0,037
150		33,0	0,33	0,056	0,055	0,037
146		33,2	0,33	0,054	0,055	0,037
140		30,8	0,31	0,052	0,051	0,037

B. Normalstahl mit 0,028% Schwefel ± 0,002%

354	0,005	97,0	0,46	0,100	0,076	0,023
213		71,2	0,35	0,060	0,058	0,028
222		75,2	0,38	0,062	0,063	0,028
197		62,8	0,31	0,055	0,052	0,027
190		64,2	0,32	0,053	0,053	0,028
149		55,0	0,27	0,042	0,045	0,030
144		48,8	0,24	0,040	0,040	0,028
120		38,4	0,19	0,033	0,031	0,027

Tabelle 5

Elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung des Schwefels im Stahl

Ofentemp. 1200° C. Sauerstoff-Strom. Absorptionslösung: 2 ml Wasserstoffsuperoxyd (37 proz.); 0,2 g Alkalsulfat gereinigt in 100 ml

Berechnung: mg Schwefel — Ampere Sekunden × 32,06
96,5 × 2

Substanz	Einwaage + CuO mg	Einw. org. Subst. mg	Amp	sec.	S. theor. mg	S. gef. mg
Thioharnstoff	23,8	0,238	0,005	121	0,100	0,100
76,18	13,6	0,136	0,010	30,2	0,057	0,050
1 mg — 0,42 mg S	12,6	0,126	0,010	30,6	0,053	0,051
	9,9	0,099	0,005	53,6	0,042	0,044
	7,8	0,078	0,005	43,0	0,033	0,036
Ammonium-rhodanid	46,0	0,46	0,010	120	0,193	0,200
76,18	24,0	0,24	0,010	57	0,101	0,095
1 mg — 0,42 mg S	14,6	0,15	0,005	74	0,061	0,061
Phenoxthin	55,6	0,56	0,010	54,6	0,089	0,091
C ₁₁ H ₈ OS	60,0	0,60	0,010	59,6	0,096	0,099
200,6	18,9	0,19	0,010	17,0	0,030	0,028
1 mg — 0,16 mg S	11,2	0,11	0,010	11,0	0,018	0,018
Diphenylsulfid	55,2	0,55	0,010	49,4	0,096	0,082
C ₁₁ H ₈ S	50,0	0,50		45,4	0,087	0,076
184,06	38,2	0,38		40,4	0,066	0,067
1 mg — 0,174 mg S	37,0	0,37		39,6	0,064	0,065
Benzotriithion	31,2	0,31	0,010	100	0,163	0,166
184,2	22,0	0,22	0,010	72,0	0,115	0,120
1 mg — 0,52 mg S	13,3	0,13		44,2	0,069	0,073
Diphenyltrithion	31,0	0,31	0,010	66,0	0,105	0,109
C ₁₁ H ₁₀ S ₈	26,2	0,26	0,010	52,0	0,087	0,086
286,2	34,0	0,34		63,6	0,116	0,106
1 mg — 0,34 mg S						
Thianthren	19,0	0,19	0,010	32,8	0,057	0,055
C ₁₁ H ₈ S ₈	15,4	0,15	0,010	27,4	0,046	0,046
216,2	16,6	0,17		30,6	0,050	0,051
1 mg — 0,30 mg S						

Tabelle 6

Elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung des Schwefels aus organischen Substanzen

Bestimmung des Schwefels aus organischen Substanzen

Zur Prüfung, ob die Methode auch für organische Substanzen¹⁰ brauchbar ist, wurden diese im Verhältnis 1:100 mit Kupferoxyd verrieben. Das geschah nicht nur, um eine gleichmäßige Verbrennung und sichere Übertragung des Sauerstoffs zu erzielen, sondern es machte auch die Verwendung einer Mikrowaage überflüssig, da man nun mit relativ hohen Einwaagen arbeiten konnte. Die Verbrennung gelang schnell bei 1250° C im strömenden Sauerstoff. Zur Vermeidung von Frühzündungen während des Einbringens der Schiffchen, wurde das Reaktionsgut oben mit Kupferoxyd abgedeckt. Im übrigen wurde die Bestimmung in der beschriebenen Weise vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Damit hat sich das Faradaysche Gesetz als sichere Grundlage einer mikroanalytischen Schnellmethode erwiesen. Wichtig ist natürlich, daß die geschilderten Fehlermöglichkeiten ausgeschlossen werden, die offenbar zum Scheitern einer Reihe von ähnlichen Arbeiten führten.

Kohlenstoff-Bestimmung

(Unter Mitarbeit von H. Haase)

Die wesentlichsten Schwierigkeiten der bisher benutzten Kohlenstoff-Bestimmungsmethoden fallen bei der potentiometrischen Bestimmung fort, über die schon ausführlich berichtet wurde¹¹.

Die Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, mit der potentiometrischen Absorptionsmethode und elektrolytischer Titration sehr kleine Kohlenstoff-Mengen mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Für größere Kohlenstoff-Gehalte oder hohe Einwaagen ist das Verfahren nicht geeignet. Da nämlich die Kohlensäure in einer Vorlage absorbiert wird, die nur sehr wenig freies Baryt enthält, besteht dann die Gefahr, daß die Absorption der Kohlensäure unvollständig wird, wenn schon zuviel Baryt als Bariumcarbonat ausgefallen ist.

Die Genauigkeit der Methode steigt dagegen, je kleiner die Kohlenstoff-Menge wird, und die Erfahrung zeigt, daß sie sogar die Vacuum-Verfahren nach Jensen übertrifft, ohne deren Aufwand an apparativen Hilfsmitteln und Zeit zu erfordern. Es erschien daher lohnend, ihre Eignung auch für die organische Mikroanalyse zu überprüfen.

Elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen

Zur Prüfung wurden die organischen Substanzen sorgfältig mit kurz vorher ausgeglühtem Kupferoxyd im Verhältnis 1:100 verrieben. Handliche Einwaagen dieser Mischung wurden dann bei 1200° C schnell im strömenden Sauerstoff verbrannt. Dieser konnte, da die Methode von seiner Menge unabhängig ist, in großem Überschuss verwendet werden, was die Sicherheit der Verbrennung steigert.

Andererseits sind die erforderlichen Mengen organischer Substanz so klein, daß die Gefahr allzu turbulenter Verbrennungen entfällt, die ohnehin in einer vom Druck unabhängigen Apparatur und unter strömendem Sauerstoff kaum gefährlich werden können. Um eine zu schnelle Zündung noch während des Einbringens der Substanz in das Verbrennungsrohr zu verhindern, kann man das Gemisch mit weiterem Kupferoxyd abdecken.

¹⁰) Für die organischen Substanzen sind wir Prof. Dr. A. Lüttringhaus, Freiburg, zu großem Dank verpflichtet.

¹¹) W. Oelsen, H. Haase, G. Graue, diese Ztschr. 63, 557 [1951].

Die Bestimmung der gebildeten Kohlensäure ist wieder elektrolytisch-potentiometrisch möglich. Tabelle 7 zeigt, daß brauchbare Werte erhalten werden und es möglich ist, organisch gebundenen Kohlenstoff bis herab zu 0,05 mg in wenigen Minuten sicher zu erfassen.

Substanz	Ein-waage netto mg	Amp.	sec.	Coulomb	C theor. mg	C gefund. mg
Na-Oxalat	0,565	0,04	39,6	1,58	0,101	0,098
1 mg —	0,234	0,02	32,0	0,64	0,042	0,040
0,179 mg C	0,388	0,02	57,0	1,14	0,069	0,071
1:100 CuO	0,256	0,02	38,8	0,78	0,046	0,048
Thioharnstoff	0,820	0,04	52,2	2,09	0,130	0,130
1 mg —	0,936		55,8	2,23	0,148	0,139
0,158 mg C	0,918		56,6	2,26	0,145	0,141
1:100 CuO	0,412	0,02	53,7	1,08	0,065	0,067
	0,386	0,02	50,6	1,02	0,061	0,063
Weinsäure	0,365	0,04	47,0	1,88	0,115	0,117
1 mg —	0,550	0,04	71,0	2,84	0,173	0,176
0,314 mg C	0,186	0,02	47,2	0,94	0,058	0,058
1:100 CuO	0,536	0,04	70,2	2,81	0,168	0,174

Berechnung: 1 Coulomb = 0,0623 mg Kohlenstoff

Tabelle 7
Elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung des Kohlenstoffs aus organischen Substanzen

Zusammenfassung

Die elektrolytische Titration beruht auf dem Faradayschen Gesetz. Anfang und Ende der elektrolytischen Reaktionen werden potentiometrisch bestimmt. Aus der verbrauchten Strommenge wird die Menge der zu bestimmenden Substanz ermittelt.

Die erforderliche, einfache Elektrolysiereinrichtung wird beschrieben. Durch den Zusatz eines Leitsalzes wird nicht nur die Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige wesentlich gesteigert, sondern auch der quantitative Umsatz nach dem Faradayschen Gesetz erst ermöglicht. Für die Platin-Indikatorelektrode ist außerdem noch

die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd erforderlich, dessen Menge gleichfalls erheblichen Einfluß auf die Ausschlagsweite des Meßinstruments bei der Potentialbeobachtung hat. Kolloide Substanzen, die z. B. durch das Leitsalz in die Reaktionslösung gelangen können, führen zum Auftreten von Störungen. Sie können aus dem neutralen Leitsalz durch Aktivkohle oder auch aus der Lösung elektrolytisch entfernt werden. Dann lassen sich Säuren und Laugen noch in einer Menge von etwa 0,02 mg in 100 ml quantitativ erfassen. Auf dieser Grundlage kann auch Schwefel in organischen und anorganischen Trägersubstanzen bestimmt werden. Dazu werden diese mit Kupferoxyd als Katalysator gemischt und im stark strömenden Sauerstoff bei 1200° C verbrannt. Das gebildete Schwefeldioxyd wird in einer Vorlage, die Wasserstoffsuperoxyd enthält, absorbiert und zu Schwefelsäure umgesetzt. Die Absorption wird aber erst bei Anwesenheit einer becherförmigen Platin-Netzelektrode quantitativ. Dann aber ist bei elektrolytischer Titration der genaue Nachweis von weniger als 0,05 mg Schwefel in 4 min möglich. Auch zur Bestimmung des Kohlenstoffs werden die Substanzen mit Kupferoxyd als Kontakt im Sauerstoff-Strom verbrannt. Die entstehende Kohlensäure wird dann in einer sehr verdünnten Barytlauge absorbiert, deren Potentialdifferenz gegen die 1n-Kalomelektrode gerade gleich Null ist. Die folgende Ausfällung von Bariumcarbonat, die zu einer sehr starken Änderung der Ionenkonzentration führt, ist am Potential ut erkennbar. Durch elektrolytische Titration läßt sich die Potentialdifferenz Null wiederherstellen. So kann Kohlenstoff zwischen 0,2 und 0,05 mg in wenigen Minuten quantitativ nachgewiesen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. am 22. September 1951 [A 400]

Zuschriften

Über die gruppenübertragende Wirkung von disaccharid-spaltenden Enzymen*)

Von Priv.-Doz. Dr. K. WALLENFELS und stud. chem. E. BERN

Aus dem biochemischen Laboratorium Tutzing der C. F. Boehringer & Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof.

Seit den Mitteilungen von Bacon und Edelman¹⁾ sowie Blanchard und Albon²⁾ über die gruppenübertragende Wirkung von Hefeinvertase und dem von uns zuerst erhobenen Befund³⁾ der Oligosaccharid-Synthese bei der enzymatischen Hydrolyse von Lactose, Maltose und Saccharose durch die Hydrolasen aus Schimmelpilzen, sind zahlreiche ähnliche und gleiche Beobachtungen veröffentlicht worden⁴⁻⁷⁾.

Alle Ergebnisse sprechen dafür, daß der Sacharase, Maltase und Lactase verschiedenen Ursprungs eine gruppenübertragende Wirkung zukommt.

1. Kinetik von Hydrolyse und Gruppenübertragung

Papierchromatographisch ist es möglich, die Kinetik der enzymatischen Hydrolyse von Disacchariden unter dem Gesichtspunkt der Gruppenübertragung erneut zu untersuchen.

*) Ergänzte Zusammenfassung eines Vortrages der GDCh-Hauptversammlung 1951 in Köln.

¹⁾ Arch. Biochemistry 28, 467 [1950].

²⁾ Ebenda 29, 220 [1950].

³⁾ K. Wallenfels, Naturwiss. 38, 306 [1951].

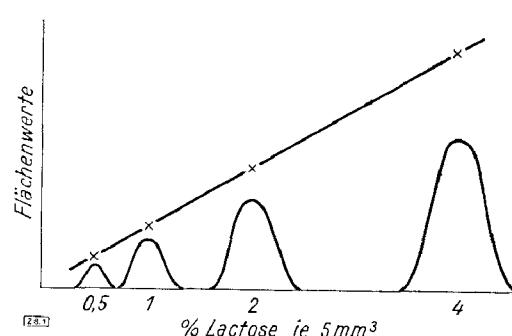
⁴⁾ S. C. Pan, L. W. Nicholson u. P. Kotachov, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2547 [1951].

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 73, 3536 [1951].

⁶⁾ R. H. Fischer, L. Kothes u. J. Fellig, Helv. chim. Acta 34, 1132 [1951].

⁷⁾ J. Edelman u. J. S. D. Bacon, Biochemic. J. 40, 529 [1951].

Papierchromatogramme der Hydrolysate lassen sich quantitativ auswerten, indem man sie in der Laufrichtung des Lösungsmittels in Streifen schneidet, durch Einlegen in Bromnapthalin-Paraffinöl durchsichtig macht und nach Grassmann und Hannig⁸⁾ direkt photometriert. Die erhaltenen Meßpunkte ergeben Flächenwerte, aus denen sich die einzelnen Zuckermengen errechnen lassen (s. das Beispiel Lactose, Bild 1). Für die verschiedenen Komponenten eines Hydrolysates (Mono-, Di- und Trisaccharide) lassen sich Faktoren bestimmen, deren Multiplikation mit den gefundenen Flächenwerten die in den einzelnen Sacchariden enthaltenen Hexose-Mengen ergeben. Die Summe der Hexose-Äquivalente zeigt über den ganzen Verlauf der Hydrolyse von Maltose und Lactose annähernde Konstanz mit einer mittleren Schwankung von $\pm 8\%^{**}$).



⁸⁾ Naturwiss. 37, 496 [1950].

**) Die quantitative Auswertung der Chromatogramme wurde zusammen mit Dr. K. Möhler, Tutzing ausgeführt. Hierüber und über die Anwendung auf lebensmittelchemische Untersuchungen soll noch berichtet werden.