

Bestimmung von Chlorionen-Konzentrationen durch Argento-Potentiometrie

Von Dr. E. NAUMANN

Institut für Technische Chemie der Universität Jena

Analog der elektrometrischen p_H -Messung kann die Potential-Bildung an Silber-Elektroden zur Messung von Silberionen-Konzentrationen und — in Gegenwart schwer dissoziierender Silber-Verbindungen — auch zur Bestimmung von Anionen-Konzentrationen praktisch ausgenutzt werden.

So wie man durch Potentialmessung an einer auf Wasserstoffionen ansprechenden Elektrode den p_H -Wert und indirekt die Hydroxylionenkonzentration bestimmen kann, lassen sich mit einer Silberelektrode Silberionen-Konzentrationen und indirekt auch der Gehalt einer Lösung an solchen Ionen feststellen, welche schwerlösliche Silber-Verbindungen bilden. Die Gesetzmäßigkeiten der Potentialbildung an diesen Elektroden sind schon lange gut bekannt^{1, 4)}. Eine „Argento-Potentiometrie“, welche der auf Protonen-Potentiometrie beruhenden p_H -Messung analog ist, scheint aber bisher nicht in Gebrauch gekommen zu sein. Der Grund dafür dürfte in dem manchmal nicht leicht zu überblickenden Zusammenwirken verschiedener Einflüsse (Elektrodenzustand, Konzentrationsbereich, Temperatur, Art des Bodenkörpers, Lösungsgeossen) zu suchen sein. In bestimmten Fällen kann ein solches Verfahren aber herkömmliche Methoden, wie die potentiometrische Titration oder die visuelle Argentometrie mit Nutzen ersetzen. Besonders trifft das für fortlaufende oder reihenweise Bestimmungen von Chlorionen-Konzentrationen zu, z. B. bei der Kontrolle chemischer Prozesse an Hand gebildeter Mengen HCl oder NaCl, bei Kochsalzbestimmungen in Farbstoffen, Zwischenprodukten, Wasch- und Textilhilfsmitteln. Manchmal wiederum, wie im Falle HCl-bildender Solvolysen, ist die hohe Geschwindigkeit, mit welcher die Einzelwerte erhalten werden, von Vorteil.

Eine Entscheidung, ob bei Gegenwart von Lösungsgeossen argentopotentiometrisch gearbeitet werden kann, läßt sich meist schnell durch Beobachtung der bei Zusatz bekannter Chlorionen-Mengen im vorgegebenen Medium auftretenden Potentiale entscheiden. Solange die durch Begleitstoffe verursachten Abweichungen gleichbleibend sind, können durch solche Eichungen Korrekturwerte festgelegt werden.

Zusammenhang zwischen Potential und Halogenionen-Konzentration

Die in der gesättigten Lösung eines wenig dissoziierenden Silbersalzes (Löslichkeitsprodukt $L = [Ag^+] \cdot [X^-]$) herrschende, ursprüngliche Silberionen-Konzentration \sqrt{L} wird durch Zusatz von Anionen (Menge n_X [Mol]) nach dem Massenwirkungsgesetz unter Ausfällung von a Mol AgX/l vermindert. Wenn V [Lit.] das Endvolumen der Mischung ist, so herrscht an der Meßelektrode die effektive Anionen-konzentration

$$c_X = (\sqrt{L} - a + n_X/V) = \frac{L}{\sqrt{L} - a}.$$

Die Auflösung²⁾ führt zu

$$c_X = (n_X/2V) + [(n_X/2V)^2 + L]^{1/2}$$

Für $L^{1/2} \ll n_X/V$ wird $c_X \approx n_X/V$.

In Abb. 1 sind die sich mit $L_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$, $E = E_0 - 57,7 \cdot \log c_X$ und einem Bezugspotential E_0 von +100 mV

gegen eine gesättigte Kalomelektrode für 18 °C ergebenden Potentialwerte in Abhängigkeit von der effektiven Chlorionen-Konzentration und von den zu einer stöchiometrischen AgCl-Suspension hinzugesetzten Chlorionen-Mengen dargestellt. Bei Abwesenheit störender Lösungsgeossen gilt $E = 173 - 57,7 \cdot \log c_X$ [mV].

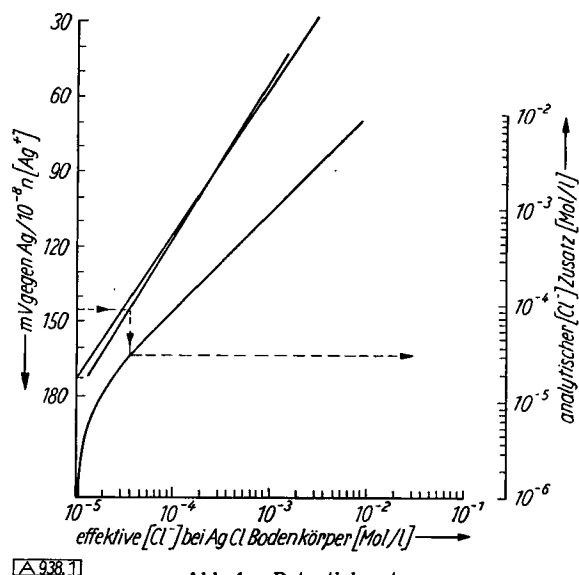


Abb. 1. Potentialwerte

Vorbereitungen

Geräte: $n/100$ HCl und $n/100$ $AgNO_3$ in Mikrobüretten; Becherglas mit Rührvorrichtung; Feinsilberelektrode (999/1000), etwa 5 mm \varnothing , 200 mm lang, Eintauchtiefe 20 bis 50 mm genügt; Ableitelektrode, bestehend aus Feinsilberdraht (999/1000), etwa 1 mm \varnothing , 150 mm lang, in $n/100$ HCl, Potential +100 mV gegen eine gesättigte Kalomelektrode; Stromschlüssel, Füllung: gesättigte KNO_3 -Lösung. Kompensationsmeßanordnung, 0–200 mV Umfang und Ablesbarkeit von um 0,3 mV unterschiedlichen Spannungsdifferenzen, falls eine Fehlergrenze von etwa 1 % eingehalten werden soll. Diesen Anforderungen entspricht bereits ein durch ein Lichtmarkengalvanometer und einen Normalelement-Abgleich erweiterter, kleiner handelsüblicher p_H -Messers³⁾. Bei 330 mV Meßumfang waren damit 0,3 mV feststellbar. Verdünnungsreihe $n/100$ HCl, $n/1000$ HCl, $n/10000$ HCl; eventuell Verdünnungsreihe der zu messenden Mischungen mit bekannten Chlorionen-Zusätzen.

Die Bezugs- und zusammen mit der HCl-Verdünnungsreihe auch die Meßelektrode werden gegeneinander und gegen eine gesättigte Kalomelektrode überprüft. Die Elektroden muß man erforderlichenfalls reinigen und anschließend einige Stunden in $n/100$ HCl stehen lassen. Zu Lösungen, die weniger als 10^{-3} Mol Chlor-Ionen/l enthalten, muß die Analysenlösung mit soviel einer AgCl-Suspension versetzt werden, daß eine AgCl-Konzentration von etwa 10^{-5} Mol AgCl/l erreicht wird. Die Suspensionen werden durch abwechselnde, tropfenweise Zugabe von $n/100$ $AgNO_3$ und $n/100$ HCl unter Einstellen eines Endpotentials von +171 mV gegen die Ableitelektrode erhalten. Bei Ein-

¹⁾ A. Eucken u. R. Suhrmann: Physik.-chem.-Praktikumsaufgaben, 3. Aufl., Leipzig 1952, S. 224.

²⁾ Berechnungsgang ähnlich demjenigen für Elektrodenpotentiale in E. Müller: Elektrochemische Maßanalyse, 7. Aufl., Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1944, S. 28.

³⁾ „Pehavi“ der Fa. Hartmann & Braun AG., Frankfurt/Main.

stellen des theoretischen Wertes +173 mV sind bei der Analyse sehr niedriger Chlorionen-Konzentrationen öfters Störungen, vermutlich wegen Silberionen-Adsorption am AgCl, zu beobachten.

Suspension I: Je 1 ml n/100 Lösung zu 50 ml Wasser, auf 100 ml Meßlösung jeweils 5 ml davon zusetzen.

Suspension II: Je 1 ml n/100 Lösung zu 500 ml Wasser, 1:1 mit der Analysenlösung zu vermischen.

Beide Suspensionen bleiben bei Aufbewahrung in dunklen Flaschen mindestens einen Tag lang brauchbar. Bei Gegenwart größerer Mengen von Fremdstoffen wird die Suspension zweckmäßig im Meßbecher vor Zugabe der Analysenlösung aus je 0,1 ml n/100 Lösung auf 100 ml Wasser hergestellt. Um den Einfluß von Lösungsgeossen auszuschalten, wird gegebenenfalls an Hand der Substanz-Verdünnungsreihe eine Korrekturgerade ermittelt. In Abb. 1 liegen auf der bis an die Ordinate durchgezogenen Geraden die sich aus der Nernst-Formel errechnenden Werte, welche auch in reinen HCl-Lösungen gemessen werden. Die kürzere Linie wurde als Korrekturkurve für Mischungen mit 5% Essigsäure und 0,5% Ammoniumacetat erhalten.

Reinigung der Elektrode

Sie wird notwendig, wenn sich in reinen HCl-Lösungen inkonstante Potentialeinstellung oder Abweichungen von den theoretischen Werten zeigen. Die Elektrode wird am besten mit einem reinen, möglichst feinen, von Chemikalienzusätzen freien Scheuersand allseitig abgerieben und mit destilliertem Wasser und Fließpapier nachbehandelt. Sie zeigt dann nach kurzem Stehen in n/100 HCl wieder ideales Verhalten. Ungünstig ist es, mit Ammoniumhydroxyd, halbkonzentrierter Salpetersäure oder Cyanid-Lösung zu reinigen.

Bezugselektrode

Durch Wahl einer Bezugselektrode $\text{Ag}/\frac{n}{100} \text{HCl}$ oder auch $\text{Ag}/\frac{n}{10} \text{HCl}$ wird der Ketten-Nullpunkt unmittelbar an den Rand des optimalen Konzentrationsbereiches gerückt und damit die Leistungsfähigkeit jeder Meßanordnung gut genutzt. Im Vergleich zu Bezugselektroden $\text{Ag}/\text{normal-Ag}^+$ -Lösung, welche schon seit langem angewendet werden⁴⁾, hat sie verschiedene Vorteile: Sie ist bei sehr einfachem Aufbau und hoher zeitlicher Konstanz unempfindlich gegen Licht und dürfte mit der Meßelektrode fast im ganzen Meßbereich eine Anordnung mit sehr kleinem Diffusionspotential bilden. Die gesättigte KNO_3 -Lösung im Stromschlüssel muß wegen Eindiffundieren von Chlor-Ionen gelegentlich gewechselt werden. AgCl-Suspension braucht diesen Bezugselektroden nicht zugesetzt zu werden. Einwandfreie Silberelektroden zeigen in reinem Wasser oder bei Chlorionen-Konzentrationen unter 10^{-3} Mol/l wechselnde und labile Potentiale, in Lösungen höherer Konzentration sind diese dagegen konstant.

⁴⁾ Vgl. ²⁾ S. 112ff.

Störende Einflüsse

Der Potential-Endwert stellte sich meist schneller ein, als die etwa 5 sec beanspruchende Nullkompensation es erforderte. Unter gewissen Bedingungen war die Einstellung erkennbar verzögert, so z. B. manchmal bei Gegenwart großer Fremdstoffmengen, vor allem im Bereich sehr kleiner Chlorionen-Konzentrationen. R. Lévy⁵⁾ hat den Einfluß großer Sulfat-Mengen auf die Potentialbildung bei potentiometrischen Titrations mit Silbernitrat untersucht (s. a. ²⁾).

In HCl-Lösungen änderten sich die gemessenen Potentiale weder mit der Meßelektroden-Oberfläche (30 mm² bis 1200 mm²) noch bei Wechsel der Richtung, aus welcher auf Null kompensiert wurde. AgCl-Proben, welche unter verschiedenartigen Bedingungen gefällt, sorgfältig ausgewaschen und dann in Leitfähigkeitswasser aufgeschlämmt worden waren, zeigten sehr unterschiedliche Potentialwerte. Bei Rechnungen zum Ausgleich von Temperaturabweichungen ist außer dem Temperaturkoeffizienten der Elektrodenfunktion auch die Veränderung des Bodenkörper-Löslichkeitsproduktes zu beachten.

Das Verfahren dürfte wegen der exponentiellen Abstufung, der über einen weiten Konzentrationsbereich gleichbleibenden Fehlergröße und wegen der Möglichkeit, es mit registrierenden und automatisierenden Vorgängen zu kombinieren in vielen Fällen Vorteile bieten. Bei kinetischen Untersuchungen und anderen veränderlichen Vorgängen kann durch Mitkompensieren laufend gemessen werden.

Analysenbeispiele

a) Kochsalzgehalt von Mersolat (Na-Salze von Paraffinkohlenwasserstoff-Sulfonaten) 100 ml einer Lösung mit 1,51 g Roh-Mersolat im Liter werden mit 5 ml AgCl-Suspension I versetzt und unter Rühren in den Meßbecher gefüllt. Bei Kompensation auf Null wird ein Wert von 22,5 mV abgelesen, entsprechend $4,1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l effektiver und analytischer Chlorionen-Konzentration (Abb. 1).

$$\text{NaCl-Gehalt des Rohproduktes} = \frac{4,1 \cdot 0,105 \cdot 58,45 \cdot 10 \cdot 100}{1000 \cdot 1,51} = 16,6\%$$

Nach Abspülen von Elektrode und Fritte des Stromschlüssels mit kräftigem Spritzflaschenstrahl kann man die nächste Bestimmung anschließen.

b) Chlorionen-Gehalt einer Solvolysemischung mit 62 Mol% Essigsäure und 3 Mol% Ammoniumacetat.

Im Meßbecher wird durch Zusatz einiger Tropfen n/100 HCl und n/100 AgNO_3 zu 100 ml Wasser ein Potential von +171 mV eingestellt. Bei laufendem Rührer läßt man 10 ml der Solvolysemischung einfließen und kompensiert auf Null.

Ablesung: 146,5 mV (Pfeil im Diagramm Abb. 1); $3,7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l effektive Chlorionen-Konzentration; $3,1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l analytische Chlorionen-Konzentration; 10 ml Solvolyse-Gemisch enthielten $3,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,11 = 3,4 \cdot 10^{-6}$ Mol oder 0,117 mg Chlorionen. Ohne Korrekturkurve wären 0,102 mg Chlorid pro 10 ml Gemisch abgelesen worden.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danke ich für wertvolle Anregungen.

Eingegangen am 21. Januar 1959 [A 938]

⁵⁾ R. Lévy, Mikrochemie 36/37, 741 [1951].

Zuschriften

Nucleophile Substitution des Pyridins

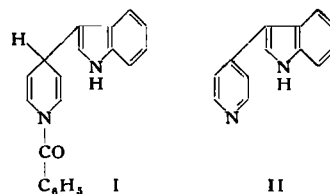
Von Prof. Dr. H. v. DOBENECK, Dr. H. DEUBEL
und Dipl.-Chem. F. HEICHELE

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Vor etwa einem Jahr fanden wir¹⁾, daß Pyridin mit Benzoylchlorid und Indol unter Bildung eines neuartigen Produkts vom Fp 127°C reagiert, dem wir in Analogie zu der von W. v. E. Doering und W. E. McEwen²⁾ gegebenen Erklärung der Reaktion nach L. Claisen und E. Haase³⁾ zwischen Pyridin, Benzoylchlorid und Acetophenon die Formel I zusprechen. I kann mit Säuren wieder zerlegt werden^{4, 5)}. Bei Oxydation mit Sauerstoff in tert. Butanol bei 65°C erhält man neben geringen Mengen eines kristallisierten Farbstoffs die Verbindung II (Fp 219°C unter Verfärbung).

Im Gegensatz zu der Reaktion nach Claisen verläuft unsere Umsetzung in kürzester Zeit mit über 50% Ausbeute, bezogen auf

Indol. Die Reaktion, die sich, soweit zu übersehen ist, allgemein auf CH-acide Verbindungen, andere Stickstoffbasen und andere Säurechloride erweitern läßt, wird bearbeitet.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 4. März 1959 [Z 758]

¹⁾ Dissertation H. Deubel, T. H. München 1958. — ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2104 [1951]. — ³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3674 [1903]. — ⁴⁾ S. a. F. Kröhnke u. K. Ellegast, Liebigs Ann. Chem. 600, 181 [1956]. — ⁵⁾ Prof. A. Treibs, der, unabhängig von uns, eine offensichtlich analoge, jedoch nach seiner Beschreibung säurestabile Verbindung des Pyrrols isoliert hat, danken wir auch hier für einen Literaturhinweis.