

**DIE ANWENDUNG DER UMSCHLAGS-
ELEKTRODEN BEI DER POTENTIOMETRISCHEN
MASSANALYSE**

**DIE POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG DES
KALIUMS**

VON

ANTS LAUR

TARTU (DORPAT) 1929

C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Meiner Frau

Erster Teil.

Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse.

Einleitung.

I. Zweck der Untersuchung.

Von den verschiedenen potentiometrischen Methoden ¹⁾ scheint für die Praxis, wo es auf Einfachheit der Anordnung, Schnelligkeit und Zuverlässigkeit der Bestimmung mehr als auf den Preis eines empfindlichen Stromzeigers ankommt, die von *Pinkhof* ²⁾ und *Treadwell* ³⁾ angegebene Methode die geeignetste zu sein. Sie beruht bekanntlich darauf, dass die zu titrierende Lösung, in die eine geeignete Elektrode (die s. g. Indikator-elektrode) eingetaucht worden, mittels eines elektrolytischen Stromschlüssels mit einer anderen Elektrode, die schon von vornherein das Potential besitzt, welches der Indikatorelektrode erst am Titrationsendpunkt zukommt, zu einem galvanischen Element kombiniert und durch einen empfindlichen Stromzeiger kurzgeschlossen wird (s. die Schaltungsskizze). Das Potential am Titrationsendpunkt wird Umschlagspotential und die Elektrode mit diesem Potential Umschlagselektrode genannt.

Am Anfang der Titration haben die Elektroden verschiedene Potentiale, das Element liefert Strom und der Zeiger schlägt aus. Im Laufe der Titration nähert sich das Potential der Indikator-

1) s. *Erich Müller*, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, IV. Auflage, S. 64—95. Ferner *Erich Müller*, *Z. f. ang. Ch.* **41**, 1153 u. 1176 (1928) u. *Erich Müller* u. *Herbert Kogert*, *Z. f. phys. Ch.* **136**, 437 u. 446 (1928); *Z. f. anal. Ch.* **75**, 235 (1928).

2) *Pinkhof*, Dissertation (Amsterdam, 1919).

3) *Treadwell*, *Helv. chim. acta*, **2**, 672 (1919); *Treadwell* u. *Weiss*, ebenda **2**, 680 (1919).

elektrode dem der Umschlags elektrode; die Potentialdifferenz wird immer kleiner, folglich auch bei gleichbleibendem Wider-

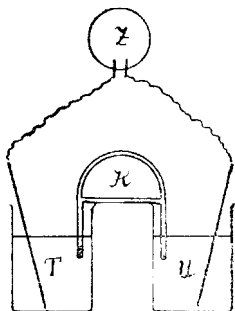


Fig. 1.

Schaltungsskizze.

- T — Titriergefäss.
 U — Umschlags elektrode.
 H — elektrol. Stromschlüssel.
 Z — Stromzeiger.

stand die Stromstärke. Am Endpunkt verschwindet die Potentialdifferenz, es kann kein Strom mehr fließen und der Stromzeiger erreicht die Nullage. Wenn übertitriert wird, schlägt der Stromzeiger natürlich schon auf die andere Seite aus. Man kann also ohne weiteres aus der Nullage des Stromzeigers schliessen, dass der Endpunkt der Titration erreicht ist.

An Bequemlichkeit und Sicherheit lässt diese Endpunktsbestimmung nichts zu wünschen übrig. Man muss nur für jede Titrationsreaktion eine geeignete Umschlags elektrode haben.

Für manche Titrations finden wir solche von Pinkhof, Treadwell u. a. angegeben, für viele andere ist das bisher noch nicht der Fall. Auch von den angegebenen Elektroden erscheinen viele, wie wir weiter unten sehen werden, für die Praxis nicht sehr brauchbar. Der Zweck dieser Untersuchung ist nun, für möglichst viele potentiometrisch auswertbare Reaktionen geeignete Umschlags elektroden zu finden und auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

II. Allgemeines über Umschlags elektroden.

Die an eine Umschlags elektrode zu stellenden Forderungen, die mehr oder weniger erfüllt sein müssen, wenn sie brauchbar sein soll, sind etwa folgende:

1) sie muss möglichst genau dem Umschlags potential der Titrationsreaktion, für die sie in Anwendung kommen soll, entsprechen;

2) sie muss umkehrbar sein, ihr Potential darf sich weder während der Titration, noch bei längerem Aufbewahren merklich ändern;

3) sie muss gut reproduzierbar sein, damit man sie im Bedarfsfall schnell und sicher herstellen kann;

4) sie muss im Gebrauch handlich sein.

Da bei der Herstellung und Anwendung der Umschlagselektroden diese Forderungen grosse Bedeutung haben, so gehe ich noch etwas näher auf die einzelnen Punkte ein.

1. Die theoretisch erforderliche Gleichheit des Potentials der Elektrode und des Umschlagspotentials der Reaktion ist nur dann praktisch unumgänglich, wenn die Reaktion einen flachen und kleinen Sprung aufweist. Ist der Sprung aber scharf und gross, so kann die Umschlagselektrode in gewissen Grenzen ein vom Umschlagspotential abweichendes Potential besitzen, ohne dass dies einen merklichen Fehler verursacht. Wenn z. B. $0,02 \text{ cm}^3$ der Titrierflüssigkeit einen Potentialsprung von 200 Millivolt ergibt, die Messgenauigkeit der Lösungen aber nur bis $0,01 \text{ cm}^3$ reicht, so hat es praktisch keine Bedeutung, wenn die Elektrode auch um 50 Millivolt von dem richtigen Wert abweicht. Der Fehler wird aber natürlich sofort merkbar, wenn man eine mehrfach verdünnte Lösung als Massflüssigkeit zur Titration nimmt.

2. Eine Veränderung des Potentials der Umschlagselektrode ist möglich: erstens während der Titration, zweitens während des Aufbewahrens.

Im ersten Fall liegt die Ursache in den Konzentrationsänderungen, welche durch den Strom hervorgerufen werden. Bei der hier anzuwendenden einfachen Schaltungsweise findet ja immer ein Stromdurchgang statt. Weiter kann eine Konzentrationsänderung eintreten durch den Diffusions-Ausgleich mit dem elektrolytischen Stromschlüssel. Im zweiten Fall kommen in Frage die Verdunstung der Elektrodenflüssigkeit und die physikalischen und chemischen Vorgänge, welche bei den Aufbaustoffen der Elektrode sich abspielen können.

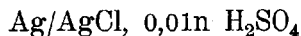
Wir wollen nun die Bedeutung dieser einzelnen Faktoren einer näheren, wenn möglich auch quantitativen Betrachtung unterziehen, in der Hoffnung, dass sich daraus nützliche Fingerzeige für den Bau und Gebrauch der Umschlagselektroden ergeben werden.

Die Konzentrationsänderungen infolge des Stromdurchganges sind natürlich um so grösser, je grösser die Strommenge ist. Diese ist nun ganz verschieden, je nachdem, ob man mit einem Kapillarelektrometer arbeitet oder mit einem Zeigerinstrument. Das Kapillarelektrometer ist eine leicht polarisierbare elektrolytische Zelle, welche einer an sie angelegten kleinen Spannung, wie dies in der Regel bei Titrationen vorkommt,

eine nahezu gleiche Polarisationsspannung entgegenstellt. Deshalb kann hier nur ein ganz minimaler Strom durchgehen, dessen Wirkung für die Elektrode praktisch ohne weiteres zu vernachlässigen ist, besonders da das Kapillarelektrometer gewöhnlich nur ab und zu durch einen Unterbrecher eingeschaltet wird.

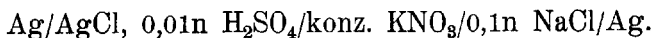
Wenn nun auch das Kapillarelektrometer für die Umschlagselektrode unschädlich ist, so ist die Arbeit mit ihm andererseits viel unbequemer als mit einem Zeigerinstrument, wo man die ganze Titration am Gang der Nadel sehr schön verfolgen kann. Naturgemäss brauchen aber alle Zeigerinstrumente mehr oder weniger beträchtliche Mengen Strom, um überhaupt einen Ausschlag zu geben. Es kommen also, um die Elektrode nicht sofort zu verderben und einen Titrationsfehler zu verhüten, für diese Methode von vornherein nur die empfindlichsten Instrumente in Frage, bei welchen dann die Stromstärke entweder durch Vergrössern des inneren Widerstandes der Kette (Schraubenquetschhahn am elektrolytischen Heber), oder durch Einschalten eines grossen Vorschaltwiderstandes, oder bereits durch den eigenen Widerstand des Instrumentes, wie das bei den Millivoltmetern der Fall ist, in einigermassen unschädlichen Grenzen gehalten werden kann. Ein Strom von ca. 10^{-7} bis 10^{-8} Ampère pro Skalenteil ist aber auch bei solchen Instrumenten unvermeidlich.

Um eine bessere Vorstellung von dem Betrage der Potentialveränderung einer Umschlagselektrode bei der Arbeit mit einem Millivoltmeter von der obigen Empfindlichkeit zu gewinnen, sei schätzungsweise ein praktisches Beispiel durchgerechnet. Nehmen wir die von Treadwell zur Chloridtitration mit Silbernitrat angegebene Umschlagselektrode

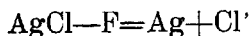


und berechnen wir, unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen, um wieviel Volt ungefähr ihr Potential bei einer Titration verändert wird.

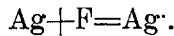
Bei der Titration sei sie mit der zu titrierenden Lösung zu folgender Kette vereinigt:



Durch das Millivoltmeter kurz geschlossen, liefert sie Strom, indem in ihr entsprechend dem Vorgang



Silber ausgeschieden wird. Auf der rechten Seite geht natürlich eine äquivalente Menge des Silbers in Lösung:



Da die Schwefelsäure hier in verhältnismässig grossem Überschuss vorhanden ist, kann angenommen werden, dass der gesamte Stromtransport durch sie und KNO_3 erledigt wird und infolgedessen die Chlorionen alle in der Elektrode zurückbleiben.

Das Volum der Elektrode sei 25 cm^3 , die Titrationsdauer 5 Minuten, der Zeiger des Millivoltmeters sei während der ganzen Titration im Mittel auf 20 gedacht (in Wirklichkeit wird er gewöhnlich durch Regulieren des Widerstandes auf die Skala gebracht, und dort verschiebt er sich während der Titration zunächst langsam, gegen Ende rasch von etwa 30 bis 0 und hinüber). Die Empfindlichkeit des Instrumentes sei 10^{-7} Ampère pro Skalenteil. Die ganze durchgeflossene Strommenge für eine Titration beträgt dann

$$5 \times 60 \times 20 \times 10^{-7} \text{ Amp./Sek.} = 6 \times 10^{-4} \text{ Coulomb.}$$

Dadurch werden $\frac{6 \cdot 10^{-4}}{96\,500}$ Gramm-Äquivalente Cl^{\cdot} in Lösung gebracht. Anfangs waren in unserer Elektrode dem Löslichkeitsprodukt von AgCl $c_{\text{Ag}^{\cdot}} \cdot c_{\text{Cl}^{\cdot}} = \text{rund } 10^{-10}$ entsprechend $\frac{10^{-5} \cdot 25}{1000}$ Gr.-Äq. Cl^{\cdot} vorhanden, jetzt kommen $\frac{6 \cdot 10^{-4}}{96\,500}$ Gr.-Äq. hinzu, die Chlorionenkonzentration steigt also auf das

$$\frac{\frac{10^{-5} \cdot 25}{1000} + \frac{6 \cdot 10^{-4}}{96\,500}}{\frac{10^{-5} \cdot 25}{1000}} =$$

= 1,025-fache. Da das Löslichkeitsprodukt konstant ist, muss die Silberionenkonzentration um das 1,025-fache sinken. Nach der Formel

$$\varepsilon = A + 0,058 \log c_{\text{Ag}^{\cdot}}$$

berechnet sich also ein Negativerwerden der Elektrode zu $0,058 \cdot \log 1,025 \text{ Volt} = 0,00062 \text{ Volt}$.

Wie wir sehen, ein nicht ganz unbedeutender Betrag. Über 10 Titrationsen mit einer solchen Elektrode zu machen, wäre schon bedenklich. Viel schlimmer ist die Sache mit einer Elektrode, wo das Löslichkeitsprodukt der potentialbestimmen-

den Ionen kleiner ist. So berechnet sich die Potentialabnahme für eine ähnliche Bromidelektrode zu 0,060 Volt, für eine analoge Jodidelektrode sogar zu 1,50 Volt! Die letztere wäre also unter den obigen Bedingungen auch für eine einzige Titration nicht zu brauchen. Hier wäre die Anwendung des Millivoltmeters ausgeschlossen, es wäre nur ein Kapillarelektrometer anzuwenden, und auch das mit Vorsicht.

Im allgemeinen folgt aus der vorstehenden Rechnung, dass solche von Treadwell vorgeschlagene Elektroden nur dann für die Arbeit mit einem Zeigerinstrument brauchbar sind, wenn das Löslichkeitsprodukt der Suspension nicht zu klein ist, und auch dann nur für eine ziemlich begrenzte Anzahl von Titrationsen. Es leuchtet aber ein, dass die Sachlage unvergleichlich besser ist, wenn eins der potentialbestimmenden Ionen in grösserer Konzentration vorhanden ist. Z. B. wenn wir die von Pinkhof zur Jodidtitration vorgeschlagene Elektrode Ag/AgBr , $m\text{KBr}$ nehmen, so ist hier unter obigen Umständen die Konzentrationsänderung der Bromionen nur eine 1,00000003-fache, also erst in ca. einer Million Titrationsen würde die oben für die Chloridelektrode berechnete Potentialänderung eintreten. Hier müssen aber ausserdem die Bromionen sich an dem Stromtransport beteiligen und infolgedessen aus der Elektrode hinauswandern, was diese sowie so kleine Änderung noch mindestens auf die Hälfte verkleinert. Man darf also sagen, dass eine Elektrode dieser Art praktisch unbegrenzt brauchbar ist.

Eine Konzentrationsänderung in der Elektrode infolge eines Diffusions-Austausches mit dem elektrolytischen Stromschlüssel (Heber) kann immer eintreten, sie wird aber nur eine Bedeutung haben, wenn das Heberende lose gestopft ist und die Flüssigkeiten in der Elektrode und im Heber zufällig eine sehr ungünstige Zusammensetzung haben. Z. B. wenn die Elektrode verdünnt ist und der Heber eine konzentrierte Lösung eines potentialbeeinflussenden Ions enthält, wird diese natürlich in die Elektrode diffundieren und dort die Konzentration desselben steigern. Wollten wir z. B. bei der obigen Silberchloridelektrode einen Heber mit konzentrierter KCl -Lösung anwenden, so würden wir sehr bald eine Potentialänderung der Elektrode feststellen. Es sind

ja dort nur $\frac{35,46 \cdot 25 \cdot 10^{-5}}{1000} = \text{rund } 0,000009 \text{ g Cl' anwesend,}$

es genügen also 0,000081 bzw. 0,000891 g Cl', um die Chlorionenkonzentration auf das 10- bzw. 100-fache zu steigern, somit eine Verschiebung im Potential um 0,058 bzw. 0,116 Volt nach der negativen Seite zu verursachen.

Es ist klar, dass auch in diesem Fall wieder die Gefahr einer Änderung bei den verdünnten Elektroden am grössten ist, bei den konzentrierten aber meist vernachlässigt werden kann. Im allgemeinen erscheint es am sichersten, wenn man mit einer bestimmten Elektrode öfters zu arbeiten hat und keine Reaktion mit der zu titrierenden Lösung zu befürchten ist, den Heber mit der Elektrodenflüssigkeit zu füllen. Sonst aber wird man in den meisten praktischen Fällen ohne grosse Sorgen einen mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung gefüllten Heber anwenden dürfen.

Die Verdunstung der Elektrodenflüssigkeit spielt bei der Potentialänderung eine gewisse Rolle, jedoch kann sie sehr lange in Grenzen gehalten werden, die vernachlässigt werden dürfen. Die angewendeten Lösungen weisen ja einen verminderten Dampfdruck auf, so dass schon dadurch die Verdunstung verzögert wird; wenn ausserdem die Öffnung für den Heberschenkel nicht zu weit ist und während des Nichtgebrauches mit einem Pfropfen verschlossen wird, so kann kaum eine merkbare Potentialänderung aus diesem Grunde eintreten. Nehmen wir einen Grenzfall, wo die Elektrodenlösung auf die Hälfte verdunstet sei. Das bedeutet eine Konzentrationsänderung ums Doppelte, oder eine Änderung im Potential um $0,058 \log 2 = 0,0175$ Volt, was bei den meisten Titrationen (da der Sprung im Endpunkt in der Regel bedeutend grösser ist) praktisch noch keinen über die sonstigen Fehlergrenzen heraustretenden Fehler ergibt.

Jedenfalls empfiehlt es sich, um über den Betrag der Verdunstung eine Kontrolle zu haben, sich das Flüssigkeitsniveau in der Elektrode durch einen Strich oder einen aufgeklebten Papierstreifen zu vermerken.

Unter den physikalischen und chemischen Vorgängen, die das Potential der Elektrode beeinflussen können, wäre zunächst die Temperatur in Betracht zu ziehen. Stoffe, deren Löslichkeit und Dissoziationsgrad stark von der Temperatur abhängig sind, sind für den Bau einer Umschlagselektrode prinzipiell wenig geeignet.

Auch hier sind die Elektroden mit konzentrierteren Lösungen unempfindlicher. Wenn nun die Temperatur nur um einige Grade schwankt (15°C — 25°C), kann man wohl immer die dadurch bedingten Potentialänderungen ausser acht lassen. Bei den Titrationsen, welche bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden, muss man die Elektrode mit Asbestpappe vor Erwärmung schützen.

Ferner erscheinen für Umschlags Elektroden ungeeignet Stoffe, welche Alterungserscheinungen aufweisen. Dabei sinkt die Löslichkeit und verschlechtert sich der Kontakt, wodurch Potentialverschiebung und leichtere Polarisierbarkeit während der Titration verursacht werden. In manchen Fällen (vgl. z. B. unten über die Merkurcarbonatelektrode), wenn das Potential sich konstant eingestellt hat und seine Grösse passend ist, kann eine solche Elektrode trotzdem gebraucht werden.

In einer Umschlags elektrode dürfen endlich von selbst keine chemischen Wechselwirkungen auftreten. Aus diesem Grunde können als Umschlags elektroden nicht in Betracht kommen z. B. $\text{Cu}/\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ - oder $\text{Cl}/\text{Cl}^{\cdot}$ -Elektroden, weil bei den ersteren sich alsbald schwerlösliches Cu^{\cdot} -Salz zu bilden anfängt, bei den letzteren die Konzentrationsverhältnisse sich durch Reaktion mit Wasser verschieben. Aus ähnlichem Grunde muss man beim Herstellen der Merkurosalzelektroden die Salze vorher mit Hg verreiben und dadurch die Spuren der Merkurisalze entfernen, da sonst die Elektrode anfangs ein höheres Potential aufweisen und später, je nach dem Fortschreiten der Wechselwirkung $\text{Hg} + \text{Hg}^{\cdot\cdot} \rightarrow \text{Hg}_2^{\cdot}$, ein gewisses Sinken desselben zeigen würde.

3. Was die Reproduzierbarkeit verschiedener Umschlags elektroden betrifft, so werden auch hier diejenigen mit konzentrierter Lösung eines potentialbestimmenden Ions den Vorzug verdienen. Besonders gut reproduzierbar sind bekanntlich¹⁾ verschiedene Quecksilberelektroden, wo bei Benutzung gereinigter Substanzen eine Reproduzierbarkeit von 0,1—0,01 Millivolt gefunden worden ist. Für unsere Zwecke ist eine solche Genauigkeit bei weitem nicht notwendig, es genügt vollkommen eine Reproduzierbarkeit in den Grenzen von etwa ± 5 Millivolt. Das ist bei den im experimentellen Teil aufgeführten Elektroden immer der

1) W. Ostwald, Z. f. phys. Ch. 1, 583 (1887); 35, 333 (1900); Coggeshall, ebenda 17, 62 (1895); Sauer, ebenda 47, 146 (1904).

Fall, selbst bei Anwendung gewöhnlicher zu analytischen Zwecken verkäuflicher Produkte, die deshalb ohne weitere Vorreinigung als Ausgangsstoffe benutzt werden können.

4. Über die Form der Umschlagselektrode kann man in der Literatur verschiedene Vorschläge finden. Treadwell und Weiss¹⁾ haben sie als Rührer ausgebildet, mit aufwärts gebogenen, aus Kapillarrohren bestehenden Rührarmen, die zugleich als elektrolytische Stromschlüssel dienen. Garner und Waters²⁾ haben dasselbe gemacht, mit dem Unterschied, dass die Arme nach unten gebogen werden. Für Kalomelelektroden sind von Wilsmore³⁾, Hildebrand⁴⁾, Wilson u. Kern⁵⁾, Parker und Dannert⁶⁾ Formen angegeben worden, die meistens auch für Umschlagselektroden anwendbar wären. Es sind (mit kleinen Modifikationen) röhrenförmige Gefässe mit angeschmolzenem kapillarem elektrolytischem Heber und einem am unteren Ende nach oben gebogenen Rohr für den Platin-Quecksilber-Kontakt.

Es scheint mir, dass alle diese Vorschläge gegenüber der einfachen Form, wie sie von Erich Müller⁷⁾ empfohlen wird, keine Vorteile, sondern eher Nachteile (hoher Preis, erhöhte Zerbrechlichkeit, Verstopfungsmöglichkeit beim Nichtgebrauch) bieten, weshalb es ratsam ist, bei der erwähnten Form zu bleiben; natürlich nur wenn die Zusammensetzung der Elektrode es erlaubt. Z. B. bei den unten zu beschreibenden Jod- und Bromelektroden ist man schon zu einer anderen Form genötigt.

Auf Grund der obigen Überlegungen ist man nun, um zuverlässige und dauerhafte Umschlagselektroden zu erhalten, folgendermassen vorgegangen. Ausgehend von dem anderweitig festgestellten Umschlagspotential ist nach der Abegg-Auerbach-Luther'schen⁸⁾ Zusammenstellung eine möglichst passende Quecksilberelektrode herausgesucht, aufgebaut und durch Vergleichung mit der gewöhnlich-massanalytischen oder der poten-

1) Treadwell und Weiss, *Helv. chim. acta* **2**, 680 (1919).

2) Garner u. Waters, *J. Soc. Chem. Ind.* **41**, 337 (1922).

3) Wilsmore, *Z. phys. Ch.* **35**, 292 (1900).

4) Hildebrand, *Journ. Am. Chem. Soc.* **35**, 847 (1913).

5) Wilson und Kern, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **17**, 74 (1925).

6) Parker u. Dannert, ebenda **17**, 637 (1925).

7) Erich Müller, *Elektrom. (potent.) Massanalyse*, IV. Aufl. S. 81; *Z. ang. Ch.* **41**, 1176 (1928).

8) R. Abegg, F. Auerbach, R. Luther, *Abhdlgn. d. Buns.-Ges.* **4** (1911) u. **8** (1915).

tiometrischen Kompensationskurven-Aufnahme-Methode nachgeprüft worden. Wenn, wie es öfters vorkam, das Potential der Elektrode nicht gleich dem Umschlagspotential der Reaktion entsprach, so wurde es durch Wählen anderer Elektrolytkonzentrationen so lange korrigiert, bis die Resultate vollkommen übereinstimmten.

Experimenteller Teil.

A. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen.

I. Titration von Jodid mit Silbernitrat.

Für die Titration von Jodid mit Silbernitrat berechnet sich das Umschlagspotential zu $+0,047$ Volt gegen die Normal-Kalomel-Elektrode. Gefunden worden ist es nach Schindler¹⁾ zu $+0,06$ Volt, Erich Müller²⁾ schreibt vor $+0,04$ Volt zu verwenden. Diesem Potential am nächsten steht dasjenige von Quecksilber gegen Merкуроkarbonat in einer Karbonatlösung (Normalpotential $\varepsilon_c = +0,05$ ³⁾). Es wurde deshalb eine Merкуроkarbonatelektrode mit normaler Sodalösung hergestellt.

Herstellung der Normal-Merкуроkarbonatelektrode.

Eine Mercuronitratlösung mit etwas metallischem Quecksilber wurde mit Sodalösung versetzt, der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren zuerst mit Wasser, dann mit normaler Natriumkarbonatlösung gewaschen.

In eine weithalsige Flasche wurde reines Quecksilber einige Millimeter hoch gegossen, mit dem hergestellten Merкуроkarbonat überschichtet und dann die normale, durch längeres Schütteln mit Hg_2CO_3 gesättigte Natriumkarbonatlösung nachgefüllt. Der Pfropfen und die sonstige Behandlung genau wie bei der gewöhnlichen Kalomelektrode.

Sofort nach der Herstellung gegen eine Normal-Kalomel-elektrode geschaltet und gemessen, zeigte die neue Elektrode

1) Dissertation, Dresden, 1920.

2) Erich Müller, Elektrom. (potentiom.) Massanalyse, IV. Aufl., S. 100. (Im folgenden wird dieses Buch kurz mit M. bezeichnet).

3) Abegg, Auerbach u. Luther, Abhdlgn. d. Buns.-Ges. 8 (1915).

ein Potential von $+0,058$ Volt, am anderen Tage war es aber gesunken und hielt sich dann konstant auf $+0,048$ Volt. Der Niederschlag war dabei ganz dunkel geworden. Das Merkurkarbonat hatte sich offenbar etwas zersetzt, es kann auch eine Alterung eingetreten sein, welche Erscheinungen beide (Ausscheidung von feinverteiltem Quecksilber und Löslichkeitsverminderung von Hg_2CO_3) den Rückgang im Potential hervorrufen. Es tritt aber bald ein Gleichgewichtszustand ein, so dass das Potential dann konstant bleibt.

Es sind nun mit Hilfe dieser Elektrode einige Titrationsen ausgeführt worden. Die angewandten Lösungen von KJ und AgNO_3 waren ca. 0,1-normal. Nach Mohr titriert, forderten 10 cm^3 der Jodidlösung 9,30 und $9,31 \text{ cm}^3$ der Silbernitratlösung. Da aber diese Titration nach Mohr unscharf ist, wurde auch potentiometrisch nach der Kompensationsmethode titriert. Indikatorelektrode natürlich ein dicker Silberdraht.

10 cm^3 KJ + 50 cm^3 H_2O verbrauchten:

- 1) $9,27 \text{ cm}^3$
- 2) $9,28 \text{ cm}^3$ ca. 0,1-n- AgNO_3 .

Titrationsskurve Nr. 1.

10 cm^3 ca. 0,1-n-KJ

50 cm^3 Wasser

Indikatorelektrode: Silberdraht

U.-El.: Normal-Merkurokarbonatelektrode

Ca. 0,1-n- AgNO_3 cm^3	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / $\Delta \text{ cm}^3$
0	-26,75	
9,12	17,25	6
9,18	13,75	26
9,20	8,5	12
9,22	6,0	7
9,24	4,5	6
9,26	- 3,25	54
9,28	+ 7,5	11
9,30	9,75	3
9,34	11,0	
9,64	14,0	
11,00	16,75	

Resultat: $9,27 \text{ cm}^3$.

Beim Titrieren mit der Umschlagselektrode und einem Millivoltmeter ging die Nadel durch den Nullpunkt bei

9,28; 9,27; 9,28 cm^3 .

Also eine vollkommene Übereinstimmung.

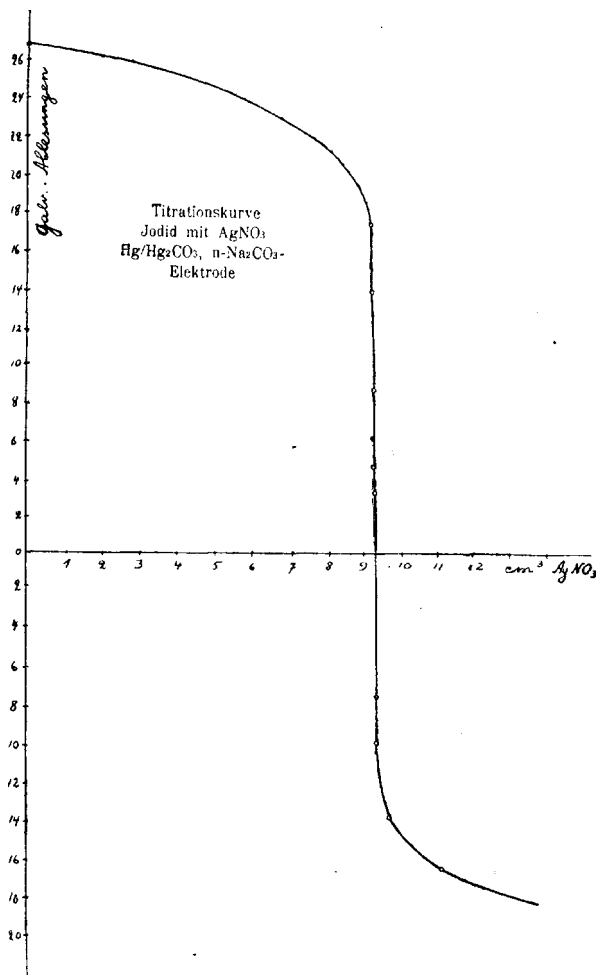


Fig. 2.

Zur Feststellung des Titrationsverlaufes sind einige Kurven aufgenommen worden, von welchen auf Seite 15 eine vollständig wiedergegeben ist. (Siehe auch Fig. 2.)

Weit vor dem Sprunge und nach dem Sprunge stellte die

Millivoltmeternadel sich schnell und konstant ein. Ungefähr $0,1 \text{ cm}^3$ vor dem Sprunge beobachtete man langsame Verschiebungen, weshalb auf die Konstanz der Einstellung gewartet werden musste. Während gewöhnlich die Ablesungen nach ca. 0,5 bis 1 Minute erfolgen konnten, erforderte der Sprung selbst 3 Minuten, bis die Nadel stehen blieb.

Wie ersichtlich, fallen Sprung und Durchgang durch die Nullage zusammen. Wie hier, so lag auch bei allen anderen (insgesamt 6) Titrationsen der Sprung mehr zur positiven Seite vom Nullpunkt, woraus zu folgern wäre, dass für das Potential der Elektrode $+0,048 \text{ Volt}$, und erst recht $+0,04 \text{ Volt}$, zu wenig ist und das eigentliche Umschlagspotential etwas positiver liegt. Zwecks Feststellung desselben nach der Kompensationsmethode durchgeführte Titrationsen gegen eine Normal-Kalomelelektrode ergaben den Sprung zwischen

- 1) $+23$ und $+72 \text{ Ohm}$
- 2) 15 „ 68 „
- 3) 25 „ 77 „

Hieraus berechnet sich das Umschlagspotential zu $+0,095 \text{ Volt}$. Wahrscheinlich hängt es zum Teil von der Verdünnung und von der Anwesenheit, bzw. Abwesenheit von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ab. Jedenfalls ist aber der Sprung hier so gross, dass praktisch aus diesem Grunde kein merklicher Fehler entstehen kann.

In den Richtungskoeffizienten sieht man einen kleineren Sprung $0,07 \text{ cm}^3$ vor dem eigentlichen Sprunge. Diese Erscheinung wiederholt sich bei allen langsam und vorsichtig ausgeführten Jodidtitrationsen, kommt aber fast gar nicht zum Vorschein, wenn man rasch und $0,1 \text{ cm}^3$ -weise, oder in Gegenwart von Bariumnitrat titriert. Sie ist bereits von Liebich¹⁾ bemerkt worden. Er unterwirft diese Erscheinung einer eingehenden Untersuchung und kommt zu dem Schluss, dass es sich hier um eine Adsorptionserscheinung handelt.

II. Titration von Bromid mit Silbernitrat.

In der Literatur²⁾ ist das Umschlagspotential für diese Reaktion zu $+0,18 \text{ Volt}$ angegeben. Als passend erschien hier eine Merkurooxalatelektrode.

1) Liebich, Dissertation (Dresden, 1920).

2) M., S. 101, nach Schindler, Dissertation (Dresden, 1920).

Herstellung der gesättigten Merкуроoxalat- elektrode.

Genau so wie bei der vorigen Elektrode, nur dass anstatt der normalen Natriumkarbonatlösung eine bei Zimmertemperatur gesättigte Natriumoxalatlösung angewandt und zu der Elektrode schliesslich noch etwas festes Natriumoxalat hinzugesetzt wurde.

Gegen die Normal-Kalomelektrode ermässigt sich ihr Potential zu $+0,182$ Volt. Es hielt sich während mehrerer Wochen konstant.

Zur Nachprüfung ihrer Anwendbarkeit als Umschlagselektrode wurde eine ca. 0,1-normale Natriumbromidlösung gemacht und nach Mohr mit 0,1-n-AgNO₃ eingestellt.

10 cm³ der Bromidlösung erforderten

- 1) 8,41 cm³;
- 2) 8,41 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Als potentiometrisch mit dem Millivoltmeter gegen die obige Elektrode titriert wurde, zeigten sich der grösste Sprung und der Durchgang der Nadel durch den Nullpunkt gleichzeitig. Die gefundenen Werte waren für 10 cm³ NaBr-Lsg. $+ 50$ cm³ Wasser:

- 1) 8,39;
- 2) 8,38;
- 3) 8,41 cm³ 0,1-n-Silbernitrat.

Für eine dieser Titrationsen wurde auch hier wieder eine vollständige Kurvenaufnahme gemacht, um den Vorgang am Nullpunkt feststellen zu können. (Siehe Seite 19).

Nach jedem Zusatz stellte sich die Nadel schnell und konstant ein. Wie ersichtlich, wiederholt sich auch hier dieselbe Erscheinung des Abflauens des Potentials kurz vor dem Sprunge wie bei Jodid, nur in geringerer Masse.

Die gefundenen Werte stimmen miteinander und mit den Werten nach Mohr genügend gut überein. Dass sie etwas kleiner sind als die Mohr'schen Werte, ist verständlich, da nach Mohr ein gewisser Überschuss an Silberlösung zur Farbenänderung notwendig ist. — Die letzte potentiometrische Titration (Nr. 3) ist schnell, in ca. 2 Minuten, ausgeführt worden.

Titrationskurve Nr. 2.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaBr50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

U.-El.: gesätt. Merkur-oxalatelektrode

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-22,5	
8,00	14,0	
8,20	11,5	12
8,24	10,5	25
8,26	9,25	62
8,28	8,00	62
8,30	7,0	50
8,32	6,5	25
8,34	6,0	25
8,36	4,75	62
8,38	-0,75	200
8,40	+4,50	262
8,42	5,75	62
8,44	6,50	37
8,52	+8,00	19

Resultat: 8,39 cm³.

III. Titration von Chlorid mit Silbernitrat.

Das Umschlagspotential für die Titration von Chlorid mit Silbernitrat ist zu +0,24 Volt angegeben ¹⁾.

Hierbei habe ich 3 Elektroden hergestellt und ihre Anwendbarkeit geprüft: 1) eine Jodelektrode, 2) eine Silberoxalatelektrode und 3) eine Merkuracetatelektrode.

Herstellung der 2n-Jodelektrode.

Zweifach normale Kaliumjodidlösung wurde mit Jod gesättigt und zu etwas überschüssigem Jod in das Elektrodengefäß gegossen. Da wegen der Joddämpfe ein Gefäß mit Korkpfropfen hier nicht anwendbar ist, so ist ein besonderes Gefäß konstruiert worden, wie die Figur 3 zeigt. Der Hals des Gefäßes ist so eng, dass ein etwas ausgezogener Heberschenkel gut eingeschliffen werden kann. Während des Nichtgebrauches wird das

1) M., S. 103; Schindler, Dissertation (Dresden, 1920).

Gefäß mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen gehalten. Man kann auch, wenn man es besser findet, diesen eingeschliffenen Schenkel mit einem Glashahn versehen und dann den Heber mit geschlossenem Hahn während des Nichtgebrauches ebenfalls im Gefäß lassen. Mit Hilfe einer engen Pipette kann man ja den Heberinhalt auch im aufgesetzten Zustand bequem wechseln. Ferner kann man das Elektrodenende des Hebers mit einer porösen Glasplatte, anstatt Filtrierpapier, ver-

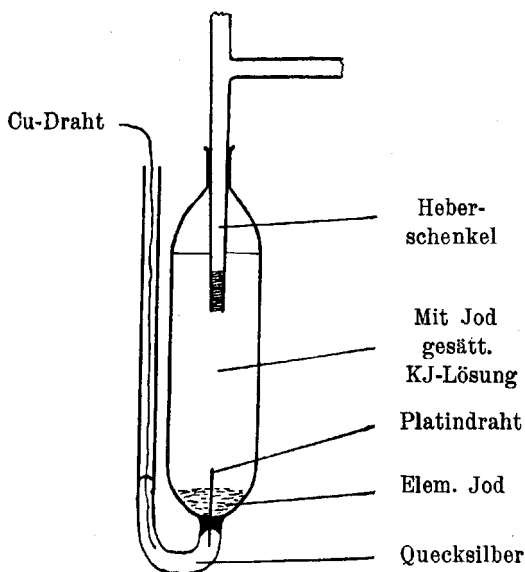


Fig. 3.

schliessen, weil die Möglichkeit besteht, dass im Verlauf einer längeren Zeit Papier und Jod miteinander in Wechselwirkung treten. Ist die Zeit kurz, so ist das nicht zu bemerken.

Während der Titration spannt man die Elektrode in der Regel in eine Klemme. Man kann aber auch ein besonderes kleines Stativ für sie anfertigen lassen, oder sie auch einfach mit Hilfe passend beschnittener Korkstücke im weiten Hals einer Büchse befestigen.

Das Potential der Elektrode zeigte sich gegen die Normalkalomelektrode zu $+0,265$ Volt. Es hielt sich trotz des mehrfachen Gebrauchs recht konstant; jedenfalls fand in den zwei Wochen, während welcher ihre Konstanz kontrolliert wurde, keinerlei Verschiebung statt.

Die zur Prüfung der Elektrode benutzte Natriumchloridlösung war ca. 0,1-normal. Nach Mohr titriert brauchten 10 cm³ davon

- 1) 9,31 cm³ und
- 2) 9,32 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Als potentiometrisch gegen die Jodelektrode titriert wurde, ergaben sich die Werte:

- 1) 9,31 cm³;
- 2) 9,29 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Der Verlauf der ersten Titration war wie folgt:

Titrationsskurve Nr. 3.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaCl

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

U.-El.: 2-n-Jodelektrode

Millivoltmeterskala 0—30; Nullage bei 5,85

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	— 28	
9,00	19,5	19
9,20	15,75	37
9,24	14,25	62
9,26	13,00	75
9,28	11,50	100
9,30	(N.-p.) 9,50	190
9,32	5,75	150
9,34	2,75	100
9,36	0,75	

Resultat: 9,31 cm³.

Die Voltmeternadel stellte sich rasch und konstant ein. Es konnte daher recht schnell titriert werden.

Wie ersichtlich, erfolgt der Sprung etwas vor dem Durchgang durch den Nullpunkt, doch fällt er auch bei so kleinen Zusätzen, wie oben angewandt, noch in den Hauptsprung hinein. Das Potential der Elektrode ist offenbar etwas zu hoch, jedoch liegt der Fehler, welcher sich daraus theoretisch ergibt, praktisch noch vollkommen in den sonstigen Fehlergrenzen.

Obwohl die Jodelektrode sich also als anwendbar erwies,

erscheint sie doch wegen der schwierigeren Herstellung und schon ihrer Natur nach nicht so annehmbar wie eine Metallsalzelektrode. Es wurde daher noch nach anderen hier anwendbaren Elektroden gesucht.

Herstellung der 0,1-n-Silberoxalatelektrode.

Eine Silbernitratlösung wurde mit Natriumoxalat im Überschuss gefällt und der Niederschlag durch Zentrifugieren zunächst mit dest. Wasser und dann mit 0,1-n- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung gewaschen. Als Elektrodengefäß wurde eine gewöhnliche Büchse genommen, als Elektrode diente ein in ein Glasrohr eingeschmolzener längerer Silberdraht, dessen äusseres Ende zu einer flachen Spirale gebogen war. Die flache Spirale kam auf den Boden der Flasche und war somit mit der eingegossenen Silberoxalatsuspension in 0,1-n-Natriumoxalatlösung gut in Berührung.

Bald nach der Herstellung betrug das Potential der Elektrode $\epsilon_e = +0,23$ Volt.

10 cm^3 NaCl-Lösung + 50 cm^3 Wasser, mit Hilfe dieser Elektrode titriert, erforderten einmal 9,31 cm^3 Silbernitrat, ein anderes Mal 9,28 cm^3 , ein drittes Mal 9,27 cm^3 . Bei der ersten Titration waren Sprung und Durchgang durch die Nullage noch gleichzeitig, später verschob sich der Sprung schon hinter den Nullpunkt des Galvanometers. Das bezeugt eine ziemlich rasche Änderung des Potentials nach der negativen Seite. Und wirklich war das Potential am folgenden Tage nur noch +0,204 Volt, wobei es dann ziemlich konstant stehen blieb. Während der Messungen aber verschob es sich merkbar; es ist diese Elektrode also zu stark polarisierbar und folglich für unsere Zwecke unbrauchbar.

Es wurde nun wieder zu einer Quecksilberelektrode gegriffen, welche sich auch am besten bewährte.

Herstellung der Normal-Merkuroacetatelektrode.

In üblicher Weise wurde aus Merkuronitratlösung mit Natriumacetat Merkuroacetat gefällt, gewaschen, in das einfache Elektrodengefäß über Quecksilber geschichtet und normale Natriumacetatlösung, mit Merkuroacetat gesättigt, nachgefüllt.

ϵ_e ermass sich zu +0,245 Volt. Es hielt sich vollkommen konstant.

Die Titrationsen von Natriumchlorid gegen diese Elektrode ergaben die Werte:

- 1) 9,31 cm³;
- 2) 9,30 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Der Verlauf der Titration gestaltete sich folgendermassen:

Titrationsskurve Nr. 4.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaCl

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

U.-El.: n-Merkuroacetatelektrode

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-27	
9,10	12,5	37
9,23	7,7	60
9,25	6,5	105
9,27	4,4	120
9,29	- 2,0	190
9,31	+ 1,75	112
9,33	4,0	100
9,35	6,0	13
9 50	8,0	

Resultat: 9,30 cm³.

Hier ist die Übereinstimmung sehr gut, sowohl untereinander als auch mit den Mohr'schen Werten. Es fallen auch Sprung und Durchgang durch die Nullage gut zusammen.

Da diese Elektrode angenehmer und bequemer ist als die Jodelektrode, so ist sie dieser vorzuziehen.

IV. Bestimmung der Halogene nebeneinander.

Es liegt nun der Gedanke nahe, mit Hilfe der obigen Umschlagselektroden auch Gemische von Halogenen zu titrieren. Wie aber eine kleine theoretische Überlegung zeigt, ist dies leider nicht durchführbar. Angenommen, wir hätten eine Lösung, welche an J', Br' und Cl' zehntel-normal ist, und wollten sie jetzt mit 0,1-n-Silbernitrat titrieren. Das Potential der Umschlags-

elektrode für die Jodidtitration ist rund $+0,05$ Volt, was einer Silberionenkonzentration von rund 10^{-8} entspricht. Da aber auch Br' und Cl' anwesend ist, so kann diese Silberionenkonzentration oder dieses Potential nicht früher erreicht werden, als bis, entsprechend dem Löslichkeitsprodukt von AgBr ($c_{\text{Ag}'} \times c_{\text{Br}'} = 10^{-12}$) und von AgCl ($c_{\text{Ag}'} \times c_{\text{Cl}'} = 10^{-10}$), die Bromionenkonzentration von 10^{-1} auf 10^{-4} und die Chlorionenkonzentration von 10^{-1} auf 10^{-2} zurückgegangen ist, d. h. die Voltmeternadel wird erst dann zum Nullpunkt kommen, wenn, zusammen mit dem Jodid, auch 99,9% des Bromides und 90% des Chlorides ausgefällt worden sind.

Also sind diese Elektroden für Gemischt titrationen nicht zu verwenden; höchstens noch die für Chloridtitration, um die Summe aller Halogene zu ermitteln. Es fragt sich nun, ob zu diesem Zweck nicht irgendwelche andere Umschlags elektroden, mit anderen Potentialen, brauchbar wären.

Eine nähere Betrachtung diese Frage führt zu einem unerfreulichen Schluss. Es ergibt sich, dass für jede Konzentration und jedes Verhältnis ein eigenes Potential zu wählen wäre. Z. B. dürfen wir zur Jodidtitration in Gegenwart von Bromid, wenn $c_{\text{Br}'}$ nicht über 10^{-1} steigt, $\varepsilon = 0,121$ Volt anwenden; wäre dabei $c_{\text{Br}'}$ aber zufällig einmal $= 1$, so würde mit diesem Potential 90% Brom zusammen mit dem Jod bestimmt werden. ε dürfte in diesem Fall höchstens $-0,179$ Volt betragen. Von einer 0,01-normalen Jodidlösung bleibt aber dann schon 1% Jod untitriert. Noch schlimmer sind die Verhältnisse bei Brom und Chlor. Wenn wir sicher sein können, dass die Chloridkonzentration nie über 0,1-normal steigt, können wir für die Br' -Titration $\varepsilon = -0,005$ Volt nehmen, wobei allerdings schon bei 0,1-n-Bromidlösung 1%, bei 0,01-n 10%, bei 0,001-n 100% Fehler unvermeidlich ist. Wenn diese Sicherheit aber nicht besteht und es möglich erscheint, dass manchmal $c_{\text{Cl}'}$ auch $= 1$ sein kann, so darf ε für Bromid $-0,063$ Volt nicht übersteigen, was aber für 0,1-normale Bromidlösung bereits einen Fehler von 10%, für 0,01-normale einen solchen von 100% unvermeidlich macht.

Aus der obigen Überlegung folgt, dass die Anwendung der Umschlags elektroden auf Halogengemische auf ganz spezielle Fälle beschränkt bleiben muss, weshalb hier auf die Herstellung derselben verzichtet worden ist.

V. Titration von Chlorid mit Merkursalz.

Von Behrend¹⁾ und von Treadwell²⁾ werden für Chloridtitration Merkuronitratlösungen empfohlen. Treadwell gibt als Umschlagselektrode einen elektrolytisch verquecksilberten Platindraht an, umgeben von einer Suspension frisch gefällten Kalomels in schwach mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser. Da eine solche Elektrode naturgemäss leicht veränderlich erscheint, so ist auch für diese Reaktion nach einer besseren Umschlagselektrode gesucht worden. Sie wurde in einer Merkursulfatelektrode gefunden.

Herstellung der Merkursulfatelektrode mit H_2SO_4 (1:2).

Merkurosulfat von Kahlbaum „zur Analyse“ wurde mit etwas reinem Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) zur Reduktion des etwa vorhandenen Merkurisalzes verrieben und dann die Elektrode analog der Normal-Kalomelektrode aufgebaut. Als Flüssigkeit wurde die obige Schwefelsäure genommen.

Das Potential, gegen die Normal-Kalomelektrode gemessen, betrug +0,313 Volt. Es hielt sich auch längere Zeit recht konstant.

Es wurde titriert sowohl mit einer Merkuronitrat-, wie mit einer Merkuoperchloratlösung. Mit der ersteren sind auch ziemlich befriedigende Resultate erhalten worden, mit der letzteren aber schienen die Potentiale sich doch schneller und konstanter einzustellen. Da die Merkuoperchloratlösung noch andere Vorzüge aufweist³⁾, nämlich wenig hydrolysiert und leicht merkurifrei zu erhalten ist, so führe ich hier nur die Versuche mit Merkuoperchlorat an.

Die Herstellung der Merkuoperchloratlösung geschah nach der Vorschrift⁴⁾, es wurden bloss viermal kleinere Mengen genommen und dann zu 250 cm^3 Lösung verdünnt.

1) Behrend, Z. phys. Ch. **11**, 466 (1893).

2) Treadwell u. Weiss, Helv. chim. acta **2**, 691 (1919).

3) Florence Fenwick, Dissertation (Michigan, 1922), S. 79; Erich Müller, Z. Elektroch. **30**, 420 (1924); Rec. d. trav. ch. d. Pays-Bas **43**, 874 (1924).

4) M., S. 109.

Zunächst nach der Kompensationsmethode titriert, brauchten 10 cm³ der oben angewandten NaCl-Lösung + 50 cm³ H₂O

1) 8,80 und

2) 8,78 cm³ der Hg₂(ClO₄)₂-Lösung.

Mit der Umschlagselektrode verlief die Titration folgenderweise:

Titrationsskurve Nr. 5.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaCl

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: elektrolytisch mit Hg überzogener Pt-Draht

U.-El.: Merkursulfatelektrode mit H₂SO₄ (1:2)

Ca. 0,1-n-Hg ₂ (ClO ₄) ₂ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-28,0	
8,00	13,8	
8,50	10,2	
8,60	8,5	
8,70	6,0	25
8,74	4,4	40
8,76	3,5	45
8,78	-1,4	105
8,80	+2,2	180
8,82	4,3	105
8,90	+7,5	40

Resultat: 8,79 cm³.

Eine Wiederholung ergab den Sprung und den Durchgang durch die Nullage bei

8,78 cm³.

Die angegebene Elektrode erscheint folglich für diese Titration gut brauchbar.

VI. Titration von Bromid mit Merkurperchlorat.

Analog wie bei der Chloridtitration, gibt Treadwell¹⁾ für diese Bestimmung als Umschlagselektrode einen elektrolytisch verquecksilberten Platindraht an, umgeben mit frisch gefälltem Merkurbromid in verdünnter Schwefelsäure. Es gilt aber für

1) W. D. Treadwell u. Weiss, loc. cit.

diese Elektrode dasselbe, was oben über die Merkurochlorid-elektrode gleicher Art gesagt wurde.

Da die Umschlagspotentiale beider Reaktionen nahe beieinander liegen (+0,32 Volt und +0,29 Volt), die Sprünge aber gross sind, so wurde auch hier mit der oben angegebenen Merkursulfat-Schwefelsäureelektrode zu titrieren versucht.

Nach der Kompensationsmethode benötigten 10 cm³ der Natriumbromidlösung (s. Abschn. II) + 50 cm³ H₂O

1) 7,90 cm³ und

2) 7,89 „ der Hg₂(ClO₄)₂-Lösung.

Mit der Umschlagselektrode titriert:

Titrationsskurve Nr. 6.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaBr-Lösung

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: elektrol. mit Hg überz. Pt-Draht

U.-El.: Merkursulfat mit H₂SO₄ (1:2)

Ca. 0,1-n-Hg ₂ (ClO ₄) ₂ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-25	
7,50	14,4	
7,70	12,5	
7,80	10,3	22
7,84	9,0	32
7,86	7,8	60
7,88	-5,0	140
7,90	+1,5	325
7,92	4,6	155
7,94	6,7	105
8,00	+10,1	57

Resultat: 7,89 cm³.

Eine Wiederholung ergab in gleicher Weise

7,88 cm³.

Also eine durchaus befriedigende Übereinstimmung.

Wie ersichtlich, erfolgt der Sprung in seinem Hauptteil zwar etwas vor der Nullage, diese wird jedoch auch bei Anwendung kleiner Zusätze beim Maximum überschritten, so dass bei der angewendeten Konzentration noch kein Fehler merkbar werden kann, und selbstverständlich noch weniger im Falle einer kon-

zentrierteren Lösung. Bei bedeutend mehr verdünnten Lösungen muss man die Möglichkeit eines kleinen Fehlers im Auge behalten. Mit Mercuronitrat liess sich die Titration auch ausführen.

VII. Titration von Jodid mit Merkuroperschlorat.

Für die Titration eines Jodides mit Merkuroperschlorat berechnet sich das Umschlagspotential zu $+0,237$ Volt; praktisch gefunden worden ist es zu $+0,17$ Volt¹⁾. Es erschien wahrscheinlich, dass sich hier die gesättigte Merkuroperschloratelektrode (s. Abschn. II) mit dem Potential = $+0,182$ Volt anwenden lässt.

Die Einstellung der KJ-Lösung (aus Abschn. I) mit Merkuroperschlorat zeigte pro $10 \text{ cm}^3 \text{ KJ} + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ nach der Kompensationsmethode die Werte

- 1) $8,71 \text{ cm}^3$ und
- 2) $8,71 \text{ cm}^3$ der $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung.

Gegen die genannte Elektrode mit Millivoltmeter war der Verlauf der Titration, wie folgt:

Titrationsskurve Nr. 7.

10 cm^3 ca. $0,1\text{-n-KJ}$

50 cm^3 Wasser

Ind.-El.: elektrol. mit Hg überzogener Pt-Draht

U.-El.: gesätt. Merkuroperschloratelektrode

Ca. $0,1\text{-n-Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ cm^3	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / $\Delta \text{ cm}^3$
0	-25	
8,50	15,0	19
8,60	13,1	22
8,64	12,2	60
8,66	11,0	75
8,68	9,5	125
8,70	-7,0	475
8,72	+2,5 (2')	125
8,74	5,0	50
8,80	+8,0	

Resultat: $8,71 \text{ cm}^3$.

1) M., S. 110; Erich Müller u. H. Aarflot, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 48, 874 (1924).

Wiederholung mit 5 cm³ KJ ergab 4,35 cm³ Hg₂(ClO₄)₂.

Also eine vollkommene Übereinstimmung.

Der Sprung ist ausserordentlich stark. Die Lösung färbt sich anfangs grau, dann allmählich dunkelgelb. Im Potential zeigt diese Änderung sich fast gar nicht (nur eine ganz langsame Verschiebung nach der positiven Seite).

Die Elektrode ist freilich etwas zu positiv, was sich darin zeigt, dass der Hauptteil des Sprunges vor dem Nullpunkt liegt. Wegen der Grösse des Sprunges hat das aber keinen Einfluss auf das Resultat, wenigstens in nicht zu verdünnten Lösungen.

Nach Erich Müller und H. Aarflot¹⁾ wird bei dieser Titration in der angegebenen Reihenfolge etwa 0,8% Merkurperchlorat zu wenig verbraucht. Ich habe die absolute Richtigkeit der Titration nicht untersucht. Wenn man aber die Werte vergleicht, welche für Jodid und Chlorid zuerst mit Silbernitrat und später mit Merkurperchlorat gefunden worden sind, so findet die erwähnte Angabe eine angenäherte Bestätigung.

	Silbernitrat:		Merkuroperchlorat:	
Jodid:	1) 9,27	2) 9,28	1) 8,71	2) 8,71
Chlorid:	1) 9,31	2) 9,30	1) 8,80	2) 8,78

Hier berechnet sich der Minusfehler zu 0,6%.

VIII. Titration von Silber mit Rhodanid und umgekehrt.

Das Umschlagspotential der Reaktion zwischen Silber und Rhodanid berechnet sich zu +0,161 Volt. Angegeben finden wir es zu +0,18 Volt²⁾. Hier erschien daher die gesättigte Merkuröxalatelektrode am Platz.

Aus dem Kahlbaum'schen Produkt „zur Analyse“ wurde eine ca. 0,1-normale Ammoniumrhodanidlösung hergestellt. Zuerst ist Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid titriert worden.

Die gewöhnliche Titration von 10 cm³ AgNO₃ in salpetersaurer Lösung und Eisenalaun als Indikator (10 cm³ ca. 2 n-HNO₃ + 1 cm³ gesättigter Ferriammoniumsulfatlösung + 40 cm³ H₂O) zeigte:

- 1) 14,70 cm³ und
- 2) 14,68 cm³ AmCNS-Verbrauch.

1) Erich Müller u. H. Aarflot, loc. cit.

2) M., S. 126; Rudolph, Dissertation (Dresden 1922).

Die potentiometrische Titration in neutraler Lösung nach der Kompensationsmethode ergab pro $10 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ $14,71 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS}$.

Gegen die gesättigte Merкуроoxalatelektrode mit Millivoltmeter verlief die Titration in folgender Weise:

Titrationsskurve Nr. 8.

10 cm^3 ca. $0,1\text{-n-AgNO}_3$

50 cm^3 Wasser

Ind.-El.: ein dicker Silberdraht

U.-El.: gesätt. Merкуроoxalatelektrode

Ca. $0,07\text{-n-AmCNS}$ cm^3	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / $\Delta \text{ cm}^3$
0	+22	
14,00	16,0	
14,40	13,5	6
14,50	12,2	13
14,60	9,4	28
14,67	4,8	66
14,69	+ 2,3	125
14,71	- 4,7	350
14,73	- 6,5	90
14,80	- 9,4	40
15,00	-11,5	10

Resultat: $14,70 \text{ cm}^3$.

Wiederholungen ohne Aufnahme der Titrationsskurve zeigten das Erreichen der Nulllage bei

$14,70$ und

$14,72 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS}$.

In Gegenwart von $0,5 \text{ g}$ Bariumnitrat fand der Durchgang durch den Nullpunkt und zugleich der grösste Sprung der Nadel statt bei

$14,68 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS}$.

Umgekehrt, mit Silbernitrat in Ammoniumrhodanid titriert, ergaben sich ebenso übereinstimmende Resultate. Die potentiometrische Bestimmung nach der Kompensationsmethode ergab für $10 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS} + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

$6,80 \text{ cm}^3$ ca. $0,1\text{-n-AgNO}_3$ -Verbrauch,

mit der Umschlagselektrode:

- 1) 6,82 cm³
- 2) 6,80 „
- 3) 6,80 „

Um eine Vorstellung darüber zu gewinnen, wie Sprung und Nullpunkt sich hier verhalten, ist hier eine Kurvenaufnahme nach der Kompensationsmethode gegen die gesättigte Merkur-oxalatelektrode ausgeführt worden:

Titrationsskurve Nr. 9.

10 cm³ ca. 0,07-n-AmCNS-Lösung

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

Gegen gesätt. Merkur-oxalatelektrode kompensiert

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Komp.-Ohm	$\Delta \Omega$ / Δ cm ³
0	-123	3
1,0	120	4
5,0	102	7
6,0	95	30
6,60	77	110
6,70	66	180
6,75	57	660
6,80	- 24	1280
6,85	+ 40	200
6,90	50	100
7,00	60	23
8,00	+ 83	

Resultat: 6,82 cm³.

Der Nullpunkt fällt nahezu in die Mitte des Sprunges, folglich dürfte diese Elektrode auch für ganz verdünnte Lösungen ohne merkbaren Fehler anwendbar sein.

IX. Titration von Blei mit Kaliumferrocyanid.

Von den Metalltitrationen mit Kaliumferrocyanid verläuft die Bleibestimmung wohl am besten. Gewöhnlich wird bei 75° C titriert, man kann aber ruhig auch bei Zimmertemperatur arbeiten, da die Resultate davon nicht beeinflusst werden. Die Poten-

tiale stellen sich wohl etwas langsamer ein, andererseits ist aber die Arbeit bei 75° C doch umständlicher und das Aufwärmen vor der Titration beansprucht auch seine Zeit.

Das Umschlagpotential ist bei dieser Titration etwas von der Temperatur abhängig. Bei 75° beträgt es +0,18 Volt, bei gewöhnlicher Temperatur ist es höher. Es sei hier eine Kurvenaufnahme angeführt, welche bei ca. 20° C nach der Kompensationsmethode gegen die Normalkalomelektrode gemacht wurde.

Lösungen: 1) ca. 0,2-m-Pb(NO₃)₂-Lösung, aus dem Kahlbaumschen Produkt hergestellt.

2) 0,1-m-K₄Feoc (+ 1 g K₃Feic pro Liter).

Titrationsskurve Nr. 10.

10 cm³ 0,2-m-Pb(NO₃)₂

100 cm³ Wasser

Ind.-El.: Platinnetz

Bezugs-El.: Normal-Kalomelektrode

Temperatur: ca. 20° C

0,1-m-K ₄ Feoc cm ³	Komp.-Ohm	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	+145	
1,0	240	
5,0	258	
7,0	248	5
8,0	230	18
8,40	214	65
8,50	204	100
8,55	192	240
8,60	179	260
8,65	+145	680
8,71	+95	830
8,76	84	220
8,90	72	86
10,00	50	20

Resultat: 8,67 cm³.

Hier liegt der Sprung zwischen +145 u. +95 Komp.-Ohm. Eine Wiederholung zeigte ihn zwischen +153 u. +100 Komp.-Ohm. Hieraus berechnet sich ε_U zu +0,25 Volt.

Der in der Literatur sich findenden Angabe¹⁾ folgend, wurde

1) M., S. 143.

zunächst gegen die gesättigte Merkurooxalatelektrode zu titrieren versucht. 10 cm³ der Bleilösung + 100 cm³ H₂O erforderten nach der Kompensationsmethode

- 1) 8,67 cm³
- 2) 8,67 cm³ 0,1-m-K₄Feoc

(1 bei gew. Temperatur, 2 bei 75° C).

Als mit der genannten Umschlagselektrode titriert wurde, erreichte die Nadel den Nullpunkt bei

- 1) 8,70 und
- 2) 8,71 cm³.

Die Titrationstemperatur war ca. 18° C.

Es folgt hieraus, da auch der grösste Vorschub der Nadel vor dem Nullpunkt zu beobachten war, dass mit dieser Elektrode bei Zimmertemperatur ungefähr ein Tropfen der 0,1-molaren Lösung zu viel gefunden wird.

Wurde nun dieselbe Titration bei 75° C wiederholt, so zeigten sich Sprung und Durchgang durch die Nullage gleichzeitig bei 8,68 cm³; folglich kann man mit der gesättigten Merkurooxalatelektrode bei 75° C vollkommen richtige Werte erzielen.

Bei gewöhnlicher Temperatur bewährte sich sehr gut die Normal-Merkuroacetatelektrode. Die zeitlich etwas später, mit einer anderen Bleilösung, gemachten Versuche zeigten folgende Resultate:

10 cm³ Pb(NO₃)₂-Lsg. + 100 cm³ H₂O brauchten nach der Kompensationsmethode

- 1) 4,57 und
- 2) 4,59 cm³ K₄Feoc.

Mit der Umschlagselektrode:

- 1) 4,58 und
- 2) 4,57 cm³ 0,1-m.-K₄Feoc.

Die Temperatur war 24° C (es war ein heisser Tag).

Zur Beleuchtung der Sachlage am Endpunkt der Titration sei eine der Titrationsen, wo die Voltmeterablesungen aufgeschrieben wurden, hier angeführt:

Titrationskurve Nr. 11.

10 cm³ ca. 0,1-m-Pb(NO₃)₂100 cm³ Wasser

Ind.-El.: Platinnetz

U.-El.: Normal-Merkuroacetatelektrode

Temperatur: 24° C

0,1-m-K ₄ Feoc cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
4,49	+16,7	
4,51	15,0	85
4,53	13,1	95
4,55	10,3	140
4,57	+ 5,0	235
4,59	- 5,7	535
4,61	11,5	290
4,63	12,5	50
5,00	20	20

Resultat: 4,58 cm³.

X. Titration von Zink mit Kaliumferrocyanid.

Von Erich Müller u. K. Gäbler¹⁾ ist das Umschlagspotential für diese Titration bei 70° zu +0,30 Volt angegeben worden. Es kam hier also die Merkursulfat-Schwefelsäurelektrode mit dem Potential +0,313 Volt in Betracht.

Die etwa 0,1-molare Zinksulfatlösung war aus „Kahlbaum zur Analyse“ hergestellt. Die Kaliumferrocyanidlösung war dieselbe wie bei der Bleititration.

Titriert wurde bei 75° C.

Titrationen nach der Kompensationsmethode ergaben für 10 cm³ ZnSO₄ in 100 cm³ H₂O

1) 5,99 und

2) 6,00 cm³ 0,1-m-K₄Feoc.

Mit der erwähnten Umschlagselektrode:

1) 5,99 und

2) 5,99 cm³ 0,1-m-K₄Feoc.

1) Erich Müller u. K. Gäbler, Z. anal. Ch. **62**, 29 (1923); M., S. 146.

Verlauf, wie folgt.

Titration skurve Nr. 12.

10 cm³ ca. 0,1-m-ZnSO₄

100 cm³ Wasser

Ind.-El.: Platinnetz

U.-El.: Merkursulfatelektrode mit H₂SO₄ (1 : 2)

Temperatur: 75° C

0,1-m-K ₄ Feoc cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0		
5,84	+27,2	
5,90	24,3	48
5,94	19,5	120
5,96	15,5	200
5,98	+10,0	275
6,00	- 5,5	775
6,03	15,0	320
6,05	19,0	200
6,09	-23,5	110

Resultat: 5,99 cm³.

Wie die Betrachtung der Ablesungen am Nullpunkt zeigt, ist die Elektrode etwas zu negativ. Praktisch hat das aber keine Bedeutung, oder vielleicht nur für viel mehr verdünnte Lösungen.

Zur Zinktitration wurden noch andere Elektroden gebaut, nämlich

- 1) eine Merkursulfatelektrode mit n-K₂SO₄
- 2) " " " gesätt. K₂SO₄
- 3) " " " gesätt. Na₂SO₄.

Den anderen Merkuero-Elektroden analog gebaut, zeigten die beiden ersten praktisch gleiche Potentiale = + 0,365 Volt. Die letzte war etwas negativer, nämlich + 0,358 Volt. Alles, wie immer, bei Zimmertemperatur. Sie hielten sich lange befriedigend konstant.

Da sie alle fast gleiche Potentiale haben, so wurde nur mit der gesättigten K₂SO₄-Elektrode bei 75° eine Titration gemacht.

Resultat: 5,99 cm³; Sprung und Nullpunkt gut übereinstimmend.

Wie die Resultate zeigen, lässt sich Zink mit Kaliumferrocyanid genau mit der Kompensationsmethode übereinstimmend titrieren, sowohl mit Hilfe der Merkursulfat- $\text{H}_2\text{SO}_4(1:2)$ -Elektrode als mit der Merkursulfat-gesätt. K_2SO_4 - (oder norm., oder gesätt. Na_2SO_4 -)Elektrode.

B. Oxydations-Reduktionsreaktionen.

I. Titration von Oxalat mit Permanganat.

Das Umschlagspotential findet sich hier zu $+0,75$ Volt angegeben¹⁾. Für ein so hohes Potential konnte eine Elektrode mit Metallsalzen nicht gebaut werden. Es musste daher zu den Halogenen Zuflucht genommen werden.

Hier erwies sich Brom als anwendbar.

Herstellung der Brom-Bromidelektroden.

Es sind 3 Elektroden hergestellt worden.

In allen war unten flüssiges Brom und darauf, mit Br_2 gesättigt:

- I) 0,1-n-NaBr;
- II) norm. NaBr;
- III) bei ca. 18°C gesättigte NaBr-Lösung.

Als Gefäße wurden solche, wie sie oben bei der Jodelektrode (Abschn. A, III) beschrieben sind, gebraucht.

Gegen die Normalkalomelektrode geschaltet, zeigten die Brom-Bromidelektroden bei Zimmertemperatur (ca. 20°C) folgende Potentiale:

I . . .	$+0,893$	Volt
II . . .	$+0,846$	„
III . . .	$+0,798$	„ .

Diese Werte hielten sich während mehrerer Wochen genügend konstant, mit kleinen, offenbar von den Temperaturänderungen abhängenden Schwankungen von ca. $\pm 0,005$ Volt. Die Elektroden wurden dabei nicht geschont, vielmehr die ganze Zeit im Tageslicht gehalten, öfters für Titrationsen und Potentialmessungen gebraucht, tagelang mit dem Heber zusammen stehen gelassen usw. Dabei betrug ihr Volum nur ca. 6 cm^3 .

1) M., S. 152.

Zur Titration wurde eine ca. 0,1-normale Natriumoxalatlösung genommen. 10 cm³ davon + 100 cm³ H₂O + 5 cm³ konz. H₂SO₄ wurden bei 70° mit 0,1-n-KMnO₄ zunächst gegen die 0,1-normale Bromelektrode (Bromelektrode I) titriert.

Der grösste Sprung und der Durchgang durch die Nullage erfolgten bei

- 1) 9,45 und
- 2) 9,46 cm³ 0,1-n-KMnO₄.

Der nächste Tropfen zeigte dann auch die Rosafärbung.

Die Reaktion ist insofern unbequem, als sie nicht momentan verläuft. Jeder Zusatz ruft auf dem Millivoltmeter einen grossen Ausschlag hervor, der dann allerdings ziemlich schnell zurückläuft. Der eigentliche Sprung lässt sich jedoch deutlich erkennen.

Das Potential der Bromelektrode I ist hier etwas zu hoch, der Hauptteil des Sprunges (auf 0,02 cm³ Zusatz) liegt vor dem Nullpunkt, dieser wird aber doch einbegriffen, so dass praktisch dadurch noch kein Fehler entsteht. Mit den anderen Elektroden wurden dieselben Resultate erzielt; wie zu erwarten war, belegte der Sprung bei ihnen die Nullage symmetrischer.

II. Titration von Eisen mit Permanganat.

Das Umschlagspotential der Reaktion zwischen Ferroion und Permanganat hängt von der Wasserstoffionenkonzentration ab (natürlich ist dies auch beim Oxalat der Fall). Für $c_{H^+} = 1$ berechnet es sich zu +1,108 Volt¹⁾, bei höherem c_{H^+} wird es natürlich noch positiver.

Praktisch ist es nun niedriger gefunden worden, von +0,70 bis 0,78 Volt¹⁾. Da der Sprung gross ist, war zu erwarten, dass hier die Bromelektroden sich alle gleicherweise bewähren würden, was durch die folgenden Versuche auch bestätigt wurde.

Die Potentiale stellten sich sofort ein, nur merkte man in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine langsame, unbedeutende Verschiebung der Nadel nach der positiven Seite.

1) M., S. 152.

Titrationskurve Nr. 13.

10 cm³ ca. 0,1-n-FeSO₄-Lsg.100 cm³ Wasser5 cm³ konz. H₂SO₄

Ind.-El.: Platinnetz

U.-El.: Bromelektrode I

Temperatur: 20° C

0,1-n-KMnO ₄ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-28,0	
9,00	20,0	6
9,50	17,0	16
9,53	16,5	16
9,56	16,0	33
9,59	15,0	300
9,61	- 9,0	637
9,63	+ 3,75	37
9,65	4,5	

Resultat: 9,62 cm³.Wiederholung: 9,63 cm³.Die Rosafärbung trat auf bei 9,65 cm³.

Mit anderen Bromelektroden wurden dieselben Resultate erzielt. Das ist verständlich; denn der Sprung ist so gross, dass die Unterschiede, welche die Elektroden untereinander aufweisen, darin noch immer eingeschlossen werden, nur dass die Nullage sich im Sprunge etwas anders verlegt. Es sind also alle 3 Elektroden anwendbar. Da aber die Elektrode III dem in der Literatur angegebenen Umschlagspotential am nächsten kommt und auch sonst die dauerhafteste und zuverlässigste sein dürfte, so ist sie den anderen vorzuziehen (auch bei der Oxalattitration).

III. Titration von Zinn mit Bichromat.

ε_U berechnet zu +0,576 V., praktisch gefunden zu etwa +0,30 Volt¹⁾. Es ist daher versucht worden, hier die Merkur-sulfat-Schwefelsäure(1:2)-Elektrode anzuwenden.

1) M., S. 168.

Titrationskurve Nr. 14.

10 cm³ ca. 0,1-n-SnCl₂100 cm³ Wasser15 cm³ konz. HCl

Ind.-El.: Pt

U.-El.: Hg/Hg₂SO₄, H₂SO₄(1:2)Gew. Temperatur; N₂-Atmosphäre

Ca. 0,1-n-K ₂ Cr ₂ O ₇ cm ³	Millivoltmeter- Ablesungen	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-19,2	
1,00	17,4	
8,00	14,4	
10,00	13,7	
12,00	8,6	2,5
12,10	- 7,3	13
12,20	+ 5,0 (2')	165
	+ 8,7 (4')	11
	+ 9,2 (5')	
12,34	10,7	5
12,50	11,4	1,2
13,00	+12,0	

Resultat: 12,05 cm³.

Wie aus der Kurvenaufnahme zu ersehen, ist die Merkursulfat-Schwefelsäure(1:2)-Elektrode für diese Titration anwendbar. Der Nullpunkt kommt fast genau in die Mitte des Sprunges zu liegen. Dieser ist sehr scharf, erfordert aber, wie man sieht, einige Minuten, bis das Potential sich einigermaßen einstellt.

Auf die Prüfung der absoluten Genauigkeit der Titration ist weiter nicht eingegangen worden.

IV. Titration von Eisen mit Kaliumbromat.

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse bei dieser Titration seien S. 40 2 Versuche nach der Kompensationsmethode angeführt.

Gleich von Anfang an schnellt das Potential nach jedem Zusatz in die Höhe, um dann, je näher man dem Äquivalenzpunkt kommt, um so langsamer zurückzugehen. Ein solches Verhalten macht die Titration sehr zeitraubend und schliesst praktisch die Anwendung einer Umschlagselektrode aus. Übrigens liegt das Umschlagspotential hier bei +0,65 bis 0,74 Volt (obwohl +1,040

10 cm³ ca. 0,06-n-FeSO₄
 50 cm³ 2 n-HCl
 30 cm³ Wasser
 Normalkalomelektrode
 Gewöhnliche Temperatur

Versuch I.

Versuch II.

Ca. 0,1-n-KBrO ₃ cm ³	Komp.-Ohm	Zeit nach d. Zusatz	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$	Ca. 0,1-n-KBrO ₃ cm ³	Komp.-Ohm	Zeit nach d. Zusatz	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	+ 113				+ 145		
1,0	> 300	Sofort	67	0	370	1'	
	180	3'	11	6,0	300	4'	
2,0	191	1'			250	5'	
3,0	300	0,5'	11		240	7'	250
	202	2'	8		240	15'	
4,0	210	2'		6,4	380	1'	
5,0	230	2'	20		370	3'	
			10		360	7'	600
6,0	370	1,5'			342	15'	
	330	3'	350	6,5	398	2'	
	240	10'			402	5'	47
6,5	400	2'		7,1	430	3'	
	415	10'			430	4'	

Volt¹⁾ bei $c_H = 1$ berechnet wurde), für welches Gebiet keine geeignete Elektrode gefunden werden konnte.

V. Titration von arseniger Säure mit Kaliumbromat.

Nach Zintl und Wattenberg²⁾ arbeitet man hier in mindestens 5% Salzsäure in der Kälte oder in der Wärme mit $\varepsilon_U = +0,78$ Volt gegen die gesättigte Kalomelektrode, was ca. +0,75 Volt gegen die normale Elektrode wäre.

Einige Titrationsen, die angestellt wurden, um mit dem Titrationsverlauf bekannt zu werden, zeigten, dass der oben angegebene Wert etwas zu hoch ist. Bei mir berechnete sich im Mittel aus 4 Versuchen $\varepsilon_U = +0,65$ Volt, bei ca. 20°C und Salzsäurekonzentrationen von 2 bis 20%. Sonst verläuft die Titration sehr gut, Potentiale stellen sich rasch ein und der Sprung ist sehr scharf (mit 0,02 cm³ 0,1-n-KBrO₃ ca. 200 Millivolt), besonders in 2% HCl. In 20% HCl ist das Resultat dasselbe, jedoch

1) M., S. 170.

2) Zintl und Wattenberg, Ber. 56, 472 (1923); M., S. 172.

der Sprung viel kleiner (im ersteren Fall von 226 bis 400, im letzteren von 265 bis 339 Komp.-Ohm mit $0,02 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n-KBrO}_3$).

Es wurde mit gesättigter Bromelektrode III zu titrieren versucht. Der Sprung erfolgte vor dem Nullpunkt; um ihn zu erreichen, benötigte man $0,03 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n-KBrO}_3$ mehr (in ca. 5% HCl). In 2% HCl wird mit dem Tropfen, welcher den Sprung hervorruft, in der Regel auch der Nullpunkt erreicht, so dass dann der Fehler praktisch zum Verschwinden kommt. Für die Titrationsen, wo nicht die höchste Genauigkeit erstrebt wird dürfte also diese Elektrode immerhin Anwendung finden, unter Umständen mit einer kleinen konstanten Korrektur.

Versuchsdaten:

1.	10 cm^3	$0,1\text{-n-AS}_2\text{O}_3^1)$	$+60 \text{ cm}^3$	2n-HCl	$+10 \text{ cm}^3$	H_2O ;	Komp.-M.	$13,07 \text{ cm}^3$	KBrO_3
2.	"	"	50 "	konz. "	+30 "	"	"	13,07	"
3.	"	"	5 "	"	80 "	"	"	13,07	"
4.	"	"	60 "	2n-	10 "	"	Br-El. III	13,10	"

VI. Titration von Jod mit Thiosulfat.

Das hier praktisch anzuwendende Umschlagspotential ist zu $+0,18$ Volt angegeben²⁾. Es war zu erwarten, dass die gesättigte Merkuröxalatelektrode mit ihrem Potential $+0,182$ Volt sich hier als brauchbar erweisen wird.

Die zur Prüfung angewandte Jodlösung war nach Treadwell hergestellt (ca. $25 \text{ g KJ} + 12,7 \text{ g J}_2$ pro Liter). Ebenso die ca. $0,1\text{-n-Thiosulfat-Lösung}$.

10 cm^3 der Jodlösung $+ 90 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} +$ Stärkelösung erforderten bis zur Farblosigkeit

1) $12,00 \text{ cm}^3$;

2) $11,98 \text{ cm}^3$ der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Mit der Elektrode und dem Millivoltmeter brauchte dieselbe Lösung

1) $11,96 \text{ cm}^3$ und

2) $11,98 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Da der Sprung zum grössten Teil vor der Nullage erfolgte, so wurde noch eine andere Elektrode, $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{nCH}_3\text{COONa}$, hergestellt und für die Titration nachgeprüft. Ihr Potential war $+0,208$ Volt gegen die Normalkalomelektrode.

1) Nach Treadwell hergestellt.

2) M., S. 184.

Die Jodtitration mit dieser Elektrode lieferte die Werte:

- 1) 11,97;
- 2) 11,95;
- 3) 11,98 cm³ Thiosulfat.

Die letzte Titration geschah mit möglicher Schnelligkeit. Bei diesen Titrationen war der Zusammenfall der Sprünge und der Nullage recht befriedigend.

Es haben sich also beide Elektroden als praktisch brauchbar erwiesen. Im allgemeinen muss man aber hier beim Gebrauch der Umschlagselektroden vorsichtig sein und den Gehalt der Lösung an Kaliumjodid in gewissen Grenzen halten, da sonst kleine Fehler (gewöhnlich jedoch unter 0,1 cm³ 0,1-n-Na₂S₂O₃) unterlaufen können. Man kann den Einfluss des Kaliumjodids auf das Umschlagspotential berechnen¹⁾, aber auch seine experimentelle Ermittlung ist interessant. Eine kleine Versuchsreihe darüber mag hier angeführt werden:

10 cm³ 0,1-n-Jodlösung + 90 cm³ H₂O

nach der Kompensationsmethode mit 0,1-n-Thiosulfat titriert, zeigte den Sprung auf 0,025 cm³

Thiosulfat-Zusatz	zwischen
ohne KJ	1) 130 u. 110 Komp.-Ohm
	2) 127 „ 107 „ „
+1 g KJ	106 „ 90 „ „
+2 g KJ	95 „ 74 „ „
+4 g KJ	84 „ 62 „ „
wieder ohne KJ	118 „ 97 „ „

Wie ersichtlich, hält sich die Grösse des Sprunges ziemlich konstant, verschiebt sich aber mit steigender Jodidkonzentration immer mehr nach der negativen Seite. Im vorletzten Fall würden wir mit der ersten Elektrode ca. 0,05 cm³ Thiosulfat zu wenig verbrauchen, mit der zweiten aber schon ca. 0,2 cm³, da bei dieser Reaktion die Titrationskurve eine ziemlich scharfe Wendung aufweist.

Zu beachten ist noch die Abhängigkeit der Sprunglage von der Vorbehandlung der Platinelektrode mit KJ. Obwohl diese vor

1) M., S. 29.

der Titration sorgfältig gespült wurde, zeigt die letzte Titration, unter sonst genau identischen Bedingungen, eine bedeutend andere Sprunglage als die ersten. Es scheint, als ob die Jodionen in gewissem Masse in die Pt-Oberfläche eindringen können, denn sonst könnten sie nicht einen so merkbaren Einfluss ausüben.

Zusammenstellung.

Es haben sich als brauchbar erwiesen:

Elektrode	ε_c der Elektrode	Titration
1. Hg/Hg ₂ CO ₃ , n-Na ₂ CO ₃	+0,048	J' mit AgNO ₃
2. Hg/Hg ₂ C ₂ O ₄ , gesätt. Na ₂ C ₂ O ₄	+0,182	Br' " "
		CNS' " "
		J' " Hg ₂ (ClO ₄) ₂
		" " Na ₂ S ₂ O ₃
		Pb·· " K ₄ Feoc (75°C)
3. Pt, J ₂ /2n-KJ	+0,265	Cl' " AgNO ₃
4. Hg/Hg ₂ (CH ₃ COO) ₂ , n-CH ₃ COONa	+0,245	" " "
		Pb·· " K ₄ Feoc (18°C)
5. Hg/Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ (1:2)	+0,313	Zn·· " " (75°C)
		Cl' " Hg ₂ (ClO ₄) ₂
		Br' " "
		Sn·· " K ₂ Cr ₂ O ₇
6. Hg/Hg ₂ SO ₄ , n-K ₂ SO ₄	+0,365	Zn·· " K ₄ Feoc (75°C)
7. Hg/Hg ₂ SO ₄ , gesätt. K ₂ SO ₄	+0,36	" " "
8. Hg/Hg ₂ SO ₄ , " Na ₂ SO ₄	+0,358	" " "
9. Pt, Br ₂ /0,1-n-NaBr	+0,893	} C ₂ O ₄ " " KMnO ₄ Fe·· " "
10. Pt, Br ₂ /n-NaBr	+0,846	
11. Pt, Br ₂ /gesätt. NaBr (18°C)	+0,798	
" " "	"	As·· " KBrO ₃
12. Hg/Hg ₂ (CH ₃ COO) ₂ , 2n-CH ₃ COONa	+0,208	J' " Na ₂ S ₂ O ₃

Zweiter Teil.

Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums.

A. Einleitung.

Die einzige bisher veröffentlichte potentiometrische Methode zur Kaliumbestimmung stammt von A. Rauch¹⁾. Er fällt das Kalium mit überschüssigem Calciumferrocyanid als $K_2CaFeoc$ und ermittelt den Überschuss im Filtrat mit Zinksulfat potentiometrisch. Wegen der einzuhaltenden Bedingungen ist diese Methode ziemlich umständlich und zeitraubend und lässt ausserdem, wie wir weiter unten sehen werden, beträchtliche Fehler zu.

Auch die gewöhnlichen massanalytischen und konduktometrischen Methoden, die vorgeschlagen worden sind²⁾, haben keineswegs unbeschränkte Anerkennung finden können. Man sieht sich daher zur Feststellung genötigt, dass eine einwandfreie Schnellmethode zur Bestimmung des Kaliums zurzeit noch ein ungelöstes Problem ist.

Es ergeben nun nach Angaben mehrerer Forscher³⁾ Zinksulfat und Kaliumferrocyanid eine wohl definierte unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $K_2Zn_3Feoc_2$, während Natrium- und Lithiumferrocyanid Zn_2Feoc fallen. Das Kaliumzinkferrocyanid ist bisher auf seine Anwendbarkeit zur Kaliumbestimmung nicht geprüft worden. Da diese Anwendbarkeit von

1) A. Rauch, Z. anorg. Ch. **160**, 77 (1927).

2) Henry, J. de pharm. et chim. 1845, 214; Mohr, Z. anal. Ch. **12**, 137 (1873); Carnot, Ber. **9**, 1434 (1876), dazu Küster u. Grütters, Z. anorg. Ch. **36**, 325 (1903); Stolba, Z. anal. Ch. **3**, 298 (1864); De Koninck, Z. anal. Ch. **21**, 406 (1882) u. Chem.-Ztg. 1895, S. 1901; Adie und Wood, J. Chem. Soc. **77**, 1076 (1900); A. Bayer, Chem.-Ztg. 1893, S. 686; Macheleidt, Wochenschr. f. Brauerei **39**, 23 (1922); Mitscherlich, C.-B. 1912 I 853; M. Duboux, C.-B. 1915 I 1088; Burgess u. Komm, C.-B. 1915 I 398; Strecker u. Jungck, Z. anal. Ch. **63**, 161 (1923); Jander u. Pfundt, Z. anal. Ch. **71**, 417 (1928).

3) De Koninck u. Prost, Z. ang. Ch. 1896, S. 468; Knauth, Dissertation (Dresden 1915); Hedrich, Dissertation (Dresden 1919); W. D. Treadwell u. Chervet, Helv. chim. acta **5**, 633 (1922); **6**, 550 (1923).

vornherein, besonders unter Hinzuziehung der potentiometrischen Methode, nicht ganz ausgeschlossen erschien, so ist es der Mühe wert erachtet worden, eine diesbezügliche Untersuchung durchzuführen.

Zunächst sollen einige Versuche angeführt werden, welche ausgeführt worden sind, um eine Vorstellung von der Rauch'schen Methode zu gewinnen.

B. Die Rauch'sche Methode.

Die Versuche sind möglichst genau nach der angegebenen Vorschrift ¹⁾ ausgeführt.

Lösungen: 1) Ca_2Feoc : 50 g eines Präparates von Merck „doppelt gereinigt“ auf 250 cm³ Lösung.

2) CaCl_2 : 25 g des kristallisierten Salzes zu 250 cm³ gelöst. Zur Anwendung gelangt ein Gemisch aus gleichen Teilen dieser Lösung und 96% Alkohol.

3) ZnSO_4 : 28,88 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ „zur Analyse“ zu 1 Liter gelöst.

4) 0,5000-molare KCl aus getrocknetem Kahlbaum'schen Präparat „zur Analyse“ hergestellt.

Einstellung des Calciumferrocyanides gegen Zinksulfat.

25 cm³ der Calciumferrocyanidlösung wurden in einem Messkolben zu 100 cm³ mit einer Suspension von K_2CaFeoc versetzt. Die Suspension war hergestellt worden durch Fällen des Ca_2Feoc mit KCl und Waschen durch mehrmaliges Zentrifugieren mit dest. Wasser. Durch Schütteln während einer Stunde wurde die Ferrocyanidlösung damit gut gesättigt (ein Überschuss von suspendiertem Niederschlag war vorhanden), darauf 60 cm³ der obigen alkoholischen CaCl_2 -Lösung hinzugefügt, im Wasserbad 15 Minuten erhitzt, langsam erkalten lassen (1—4 Stunden), mit alkoh. CaCl_2 auf 100 cm³ gefüllt, durch ein Papierfilter rasch in einen anderen Kolben filtriert und vom Filtrate je 20 cm³ zur Titration mit ZnSO_4 genommen. Da die alkoholische Lösung nur langsam nachfließt, wurde die Pipette immer 50 Sekunden nach dem Ausfluss mit der Spitze an die Wand des Titrationsgefäßes gehalten.

1) A. Rauch, Z. anorg. Ch. **160**, 77 (1927).

Zur Titration wurden diese 20 cm³ mit 150 cm³ Wasser, 30 cm³ eines besonderen Gemisches (9—10% KCl, 3% K₂SO₄, 5 cm³ $\frac{n}{10}$ -K₃FeO₄ pro Liter) und 2 cm³ 2n-H₂SO₄ versetzt und in bekannter Weise mit ZnSO₄ potentiometrisch titriert.

3 Parallelversuche ergaben:

1) 29,56	2) 29,68	3) 29,57
29,63	29,70	29,65

Im Mittel: 29,63 cm³ ZnSO₄.

Einstellung der ZnSO₄-Lösung gegen Kalium.

10 cm³ der 0,5-normalen Kaliumchloridlösung (= 0,3728 g KCl) wurden im Messkolben mit 60 cm³ der alkoholischen CaCl₂-Lösung versetzt, im Wasserbade bis ca. 70° erwärmt und unter Umschwenken 25 cm³ Ca₂FeO₄ langsam hinzugegossen. Darauf noch 15 Minuten weiter erhitzt, langsam sich abkühlen lassen, mit alkoholischem CaCl₂ bis 100 cm³ gefüllt, umgeschüttelt, rasch durch ein Papierfilter filtriert (die ersten 10—20 cm³ des Durchlaufs wurden immer verworfen) und 20 cm³ von dem Filtrate genau wie vorher, im gleichen Volum, unter gleichen Zusätzen, potentiometrisch mit ZnSO₄ titriert.

Zwei Parallelversuche:

1) 22,27;	2) 22,30;
22,37.	22,27;
	22,29.

Im Mittel 22,30 cm³.

Es entsprechen also 0,3728 g KCl

$$29,63 \text{ cm}^3 - 22,30 \text{ cm}^3 = 7,33 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 \text{ oder}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 = 0,05086 \text{ g KCl.}$$

Mit verschiedenen Einwägen von KCl wurden nun folgende Resultate erhalten:

Tabelle.

Vers. Nr.	1. Titration	2. Titration	Mittel	Einwage	Gefunden	Fehler %
1.	14,62	14,69	14,65	0,7518	0,7619	+ 1,3
2.	25,04	25,08	25,06	0,2369	0,2324	- 1,9
3.	21,85	21,88	21,86	0,3894	0,3951	+ 1,7
4.	15,39	15,38	15,38	0,7110	0,7246	+ 1,9

Es ist augenscheinlich, dass diese Methode noch etwas fehlerhaft ist. Woher die Fehler stammen, kann auf Grund der wenigen Versuche nicht mit Sicherheit gesagt werden. Vermutlich spielen eine Rolle die praktisch kaum zu vermeidenden Verschiedenheiten in der Dauer des Erhitzens im Wasserbad und des späteren Stehens. Einen gewissen Fehler verursacht jedenfalls die Verdunstung des Alkohols während des Filtrierens. Auch die Dauer der Titration mit ZnSO_4 scheint einen kleinen Einfluss zu haben. Infolge glücklicher Kompensation aller Fehler können natürlich bisweilen sehr befriedigende Resultate erhalten werden. Zuverlässig kann man aber eine solche Methode nicht nennen, wenigstens so lange, als man die vorhandenen Fehlerquellen nicht in Betracht zu ziehen vermag.

Zur Vervollständigung des allgemeinen potentiometrischen Beobachtungsmaterials möchte ich hier schliesslich ein paar Titrationskurvenaufnahmen anführen, die zeigen sollen, wie die Titration einer Calciumferrocyanidlösung von obiger Zusammensetzung ohne und mit dem von Rauch empfohlenen Zusatz (KCl , K_2SO_4 , K_3Feic u. H_2SO_4) mit Zinksulfat verläuft.

Titrationsskurve Nr. 1.

25 cm³ Ca_2Feoc + 60 cm³ (CaCl_2 + Alkohol)

Erhitzen im Wasserbad, Stehen, Füllen, Filtrieren

20 cm³ vom Filtrat + 80 cm³ H_2O + Titrieren mit ZnSO_4

Gewöhnliche Temperatur

Starkes Rühren

0,1-m- ZnSO_4 cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz in Min.	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	+ 24		
20,00	44	2	
30,00	91	1,5	
37,00	211	2	
	200	3	
	170	4,5	
38,00	194	1	
	100	3,5	
	93	5,5	
	89	7	
38,20	92	1	
38,60	103	1	
	100	2	
39,00	123	1	
	121	2	110
39,10	135	0,5	
	132	1	180

0,1-m-ZnSO ₄ cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz in Min.	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
39,20	152	0,5	200
	150	1	
39,30	172	0,5	250
	170	2,0	
39,40	190	0,5	320
	194	1	
	195	2	
39,50	222	1	230
	226	2	
	227	3	
	249	1	
39,60	250	2	130
	259	0,5	
39,70	263	1	60
	274	1	
40,00	274	1	
	280	2	

Resultat: 39,45 cm³.

Titrationsskurve Nr. 2.

25 cm³ Ca₂Feoc + 60 cm³ (CaCl₂ + Alkohol)

Erhitzen, Stehen, Füllen, Filtrieren

20 cm³ vom Filtrat + 150 cm³ H₂O + 30 cm³ (9—10% KCl,
3% K₂SO₄, 5 cm³ 0,1-m-K₃Feic pro Liter) + 2 cm³ 2n-H₂SO₄

Temperatur 18° C

Starkes Rühren

0,1-m-ZnSO ₄ cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz in Min.	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	58		
29,00	202	2	10
	204	3	
	180	4,5	
	120	6	
	111	7,5	
29,10	112	0,5	20
29,20	114	0,5	30
29,30	118	0,5	
29,40	117	1	50
	122	0,5	120
29,50	134	1 u. 2	860
29,60	205	1	
29,70	220	3	580
	270	1	
	275	1,5	
	278	3	
30,00	309	0,5	100
	310	1	
	307	8 St.	

Resultat: 29,57 cm³.

Ein Vergleich der beiden Titrations zeigt, dass der Ra u c h'sche Zusatz eine wirklich gute Wirkung auf den Titrationsverlauf hat; die Potentiale stellen sich besser ein und der Sprung ist bedeutend grösser und ausgeprägter. Über die Lage des Sprunges seien hier nach anderen Titrations noch einige Daten gegeben:

	Ohne Zusatz	210—233
		202—237
	Mit „	136—223
		136—220
		142—223
		143—235
		149—253
		132—218 pro 0,10 cm ³ 0,1-m-ZnSO ₄ ,
	oder	173—225
		151—192
		160—208
		161—194 pro 0,02 cm ³ 0,1-m-ZnSO ₄ .

Das Umschlagspotential berechnet sich aus den letzten 4 Titrations (übrigens genau so auch aus den ersten 6) zu 183 Ohm, oder + 0,37 Volt gegen die Normalkalomelektrode. Als Umschlagselektrode wäre aus dem I. Teil die gesättigte Merkuro-Kaliumsulfatelektrode zu gebrauchen, — in dem Falle natürlich, dass die Methode nach Aufklärung der Fehlerquellen eine praktische Bedeutung behält.

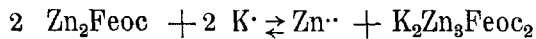
Es fällt der Unterschied auf zwischen den Titrationsergebnissen ohne und mit dem Ra u c h'schen Zusatz. Auf 20 cm³ der Calciumferrocyanidlösung kommen im ersteren Falle rund 40 cm³ Zinksulfat, im letzteren rund 30 cm³. Offenbar fällt im ersteren Falle Zn₂Feoc aus, im letzteren aber K₂Zn₃Feoc₂.

C. Versuche Kalium als Kaliumzinkferrocyanid zu bestimmen.

I. Die Wechselwirkung zwischen Zinkferrocyanid und Kaliumchlorid.

Die erste Frage, welche aufgestellt wurde, war: wie verhalten sich Zinkferrocyanid und irgendeine Kaliumsalzlösung, wenn sie miteinander in Berührung kommen? Theoretisch ist

zu erwarten, dass sich ein Gleichgewicht etwa nach der Gleichung



einstellt. Es galt nun festzustellen, inwieweit dieses Gleichgewicht nach rechts verschoben ist. Wenn es nämlich praktisch vollständig in dieser Richtung verläuft, so kann man das in Lösung gegangene Zink mit Lithiumferrocyanid potentiometrisch titrieren und daraus die Kaliummenge ohne weiteres berechnen.

Um das Zinkferrocyanid möglichst reaktionsfähig zu haben, sollte es frisch hergestellt in Anwendung kommen. Es erschien daher am einfachsten, eine gewisse Menge von einer Zinksulfatlösung mit einer genau äquivalenten Menge Lithiumferrocyanid zu fällen, was sich potentiometrisch sehr bequem bewerkstelligen lässt,

Titrationsskurve Nr. 3.

30 cm³ 0,1-m-ZnSO₄

80 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 160						
5	330						
10	335						
14	305		40				
14,50	285		65				
14,70	272		120				
14,80	260	0,5 u. 1	310				
14,90	231	0,5					
	229	1	790				
15,00	200	0,5					
	180	1,5		15,80	310	2 u. 4	55
	170	2,5	240	16,00	300	0,5	
	160	4,0			299	2	177
	150	5 u. 6		16,45	140	3	
15,10	131	1,5			145	5	
	126	3	250		153	7	
15,22	120	0,5			160	9	
	100	4			180	13	818
	96	6	64		220	18	
15,33	92	1,5		16,56	130	2 u. 8	
	89	3 u. 4		16,68	100	3 u. 4	250
				16,92	85	1 u. 2	63
				17,50	70	0,5	
					75	10	

Resultat: 16,50 cm³ — 14,95 cm³ = 1,55 cm³.

und dann die entstandene Suspension mit Kaliumsalz zu versetzen. Die Zinkferrocyanidmenge muss so berechnet sein, dass gegen Kalium ein Überschuss vorhanden ist. An dem Potentialgang kann man weiter den Reaktionsvollzug beobachten, und wenn die Potentialkonstanz erreicht ist, durch einfache Weitertitration mit Lithiumferrocyanid das in die Lösung gegangene Zink ermitteln.

Zunächst (Tit. Nr. 3) wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Nach der Gleichung kommt auf 2 Atome Zink ein Atom Kalium. Es wurde daher 30 cm³ 0,1-m-ZnSO₄ vorgelegt und 10 cm³ 0,1-m-KCl zur Analyse genommen.

Es wurde hier also bis zum ersten Sprunge verbraucht 14,95 cm³, bis zum zweiten 16,50 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc. Vom Kalium ist das Zink verdrängt worden entsprechend 1,55 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc. Nach der Reaktion



kommen auf ein Feoc^{'''} zwei Zn^{..}, welche ihrerseits vier K[·] entsprechen. Folglich sollte man auf 10 cm³ 0,1-m-KCl theoretisch 2,5 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc verbrauchen; es sind aber nur 1,55 cm³ verbraucht worden; es ist also nur etwa 62% des anwesenden Kaliums gefunden worden.

Es ist merkwürdig, dass auch mit einer eigentlich nicht ausreichenden Menge ZnSO₄ ungefähr dasselbe Resultat erhalten wird. Es wurde ein Versuch versehentlich mit nur 10 cm³ 0,1-m-ZnSO₄ ausgeführt und 6,50 cm³ — 5,00 cm³ = 1,50 cm³ Li₄Feoc-Verbrauch gefunden, was ebenfalls 60% des theoretischen entspricht. Es waren aber nur 50% des nach der Gleichung notwendigen Zinkes vorhanden. Wahrscheinlich nimmt hier auch das bei der Weitertitration gebildete Zinkferrocyanid an der Umsetzung mit Kalium teil. Oder es bildet sich eine kaliumreichere Verbindung.

Um den Zinkferrocyanidniederschlag noch reaktionsfähiger zu machen, wurde der Versuch mit einem doppelten Volum des Wassers wiederholt.

Resultat: 1,70 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc, oder 64% der Theorie.

Die Aufnahmefähigkeit des Niederschlages ist also etwas gestiegen, es bleibt aber doch noch über ein Drittel des Kaliums in der Lösung.

Da bei der Zimmertemperatur die Potentiale sich langsam einstellten, besonders nach dem Kaliumzusatz, so wurde auch bei 70° C zu titrieren versucht.

Titrationskurve Nr. 4.

25 cm³ 0,1-m-ZnSO₄180 cm³ Wasser

Temperatur 70° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 220			13,72	330	2	
5	428			13,90	260	1	
12	352				315	3	
12,10	342	1			340	5	
12,20	330	1	120	15,00	110	1	
12,30	310	1	200		105	3	
12,40	260	1	500		150.	7	
12,50	170	1	1250		290	25	
	158	2			294	28	
	147	3		15,50	100	1	
	135	5	230		94	5	
12,60	120	1			110	9	
	112	2			160	13	
+ 10 cm ³ 0,1-m-KCl					250	15 St.	
	110	1		16,00	70	2 Min.	
	122	2			60	6	
	200	4			100	12	
	310	6			184	18	
	368	8		16,40	110	1	
	380	11			100	3	
	387	18 u. 23			103	31	
					104	50	

Hier stellen sich die Potentiale erwartungsgemäss schneller ein; nach dem Kaliumzusatz ist die Konstanz bereits erreicht nach 18 Minuten (anstatt 41 Minuten bei Zimmertemperatur). Weiter tritt aber eine unerwartete Inkonzanz ein. Nach jedem neuen Zusatz von Lithiumferrocyanid fällt das Potential, steigt aber dann langsam wieder in die Höhe. Das wiederholt sich, immer flauer werdend, bis schliesslich fast 4 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc hinzugefügt worden sind. Dann erst wird das Potential konstant. Es wird also ca. 1,5 cm³ mehr verbraucht als theoretisch erforderlich. Da es nicht möglich ist, dieses Resultat mit der Bildung irgendwelcher Kaliumzinkerrocyanide zu erklären, so muss angenommen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen auch das Lithium sich an der Zusammensetzung des Niederschlages beteiligt. Diese Beteiligung ist ziemlich begrenzt, weil

das Potential trotzdem bald konstant wird. Um die Verhältnisse hier noch näher zu beleuchten, ist ein Versuch angestellt worden, wo Zinksulfat mit Lithiumferrocyanid titriert, dann ein Überschuss von Lithiumferrocyanid hinzugefügt, dieser wieder mit Zinksulfat titriert wurde usw.

Titrationskurve Nr. 5.

10 cm³ 0,1-m-ZnSO₄90 cm³ Wasser

Temperatur 94° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³
0	+140			Weiter wieder mit Li ₄ Feoc			
2	310	2		11,00	+277	2	8
4	303	1		12,00	269	2	41
	304	2		13,00	223	2	80
4,70	278	2 u. 3	130		227	5	
4,90	252	1 u. 2	240	13,20	208	1	
5,00	232	0,5			210	3	170
	228	1 u. 2	1950	13,40	171	1	
5,10	183	0,5			175	4	230
	175	1		13,50	152	2 u. 3	
	140	3	420	13,60	132	0,5	
	130	4			140	5	85
	40	6			153	10	
	33	8		13,80	60	1	
5,20	-9	2 u. 3			86	2	
5,40	-20	1	25		121	6	
	-14	5			136	10	
6,00	-25	2 u. 4		14,00	70	2	
10,00	-40	2 u. 5			98	5	
Weiter mit 0,1-m-ZnSO ₄				14,20	8	1	
1,00	-40	1			40	4	
2,00	-39	1			100	15	
4,00	-37	1		14,80	-5	2	
6,00	-30	0,5			+15	6	
8,00	+10	0,5	87		+66	9	
	70	3		15,00	0	1	
	120	8	120		-10	4	
	145	15 u. 20			-2	7	
8,10	156	2			+51	13	
	157	3	100	15,50	-44	1	
8,20	167	1 u. 2			-38	5	
8,40	184	1	90	15,70	-42	1	
	185	2			-25	10	
9,00	220	1 u. 2		16,00	-45	1	
10,00	246	6 u. 16			-44	6 u. 10	
15,00	272	2					
	275	12					

Die erste Titration verläuft ganz gut. Bei der Rücktitration des hinzugefügten Überschusses tritt aber bereits eine Unregelmässigkeit ein. Nach der ersten Titration entsprechen $10 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ $5,05 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$. Der Überschuss von $4,95 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$ sollte danach $9,9 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ verbrauchen, es werden aber nur $8 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ verbraucht.

Der weitere Überschuss von $7 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ braucht dann wieder richtig $3,5 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$; hier ist der Endpunkt aber viel schwieriger zu erkennen als am Anfang. Bei weiteren Zusätzen wird dann lange keine Konstanz beobachtet, diese tritt erst bei einem Überschuss von $2,5 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$ ein.

Aus den obigen Beobachtungen ist zu folgern, dass die Titration des Zinkes mit Lithiumferrocyanid im allgemeinen richtige Werte liefert, die jedoch um so unsicherer werden, je mehr von den Titrationsprodukten bereits vorliegt. Die umgekehrte Titration in Gegenwart von Reaktionsprodukten zeigt aber einen zu kleinen Zinkverbrauch.

Ein Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ergab dieselben Resultate.

II. Titrationsen des vorgelegten Zinksulfats zusammen mit dem Kaliumsalz.

Wie die vorigen Versuche zeigen, vermag das fertiggebildete Zinkferrocyanid bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium aus einer Kaliumlösung nur zum Teil aufzunehmen. Nun sollte geprüft werden, ob diese Aufnahme nicht besser verläuft, wenn das Kalium bei der Bildung des Zinkferrocyanids in der Lösung anwesend ist. Wenn das der Fall wäre, könnte man das Kalium bestimmen, indem man zuerst eine gewisse Menge von Zinksulfat mit Lithiumferrocyanid titriert, dann zu derselben Menge die Kaliumlösung hinzufügt und wieder titriert. Aus dem Mehrverbrauch des Lithiumferrocyanides würde sich dann der Kaliumgehalt ergeben.

Nach der Formel $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2$ kommen auf 1 Atom Kalium $1\frac{1}{2}$ Atome Zink. Damit ein Überschuss an Zink vorhanden sei, sind 50 cm^3 $0,1\text{-m-ZnSO}_4$ genommen, mit $0,1\text{-m-Li}_4\text{Feoc}$ titriert, dann zu derselben Menge $0,1\text{-m-ZnSO}_4$ 5 cm^3 $0,5\text{-n-KCl}$ hinzugesetzt und wiederum mit Li_4Feoc titriert worden. Es kommen hier also auf ein Kalium zwei Zink.

Titrationskurve Nr. 6.

50 cm³ 0,1-m-ZnSO₄50 cm³ WasserGewöhnliche Temperatur (ca. 19^o C)

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 142		
5,00	335	1	
15,00	342	1	
20,00	340	1	
22,00	332	1	4
24,00	314	0,5 u. 5	9
24,50	303	2	22
25,00	270	1 u. 1,5	66
25,05	258	0,5	260
	257	1	580
25,10	234	0,5	2260
	228	1,5	
25,15	170	1	400
	133	3	
	115	5	
25,20	96	1	80
	95	2	
25,50	72	0,5	
	71	1	

Resultat: 25,12 cm³.Eine Wiederholung: 25,12 cm³.

Nach der Titration Nr. 6 entsprechen 50 cm³ der vorgelegten Zinksulfatlösung 25,12 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc. Ein Zusatz von 5 cm³ 0,5-m-KCl sollte theoretisch den Li₄Feoc-Verbrauch um 6,25 cm³ erhöhen, es sollte also bei 31,37 cm³ ein Sprung auftreten, wenn die Reaktion in der erwünschten Richtung glatt verlief.

Die Betrachtung der Titrationsübersicht Nr. 7 zeigt nun, dass dies leider nicht der Fall ist. Bis zum 29-ten Kubikzentimeter ist der Potentialgang normal, weiter wird er aber sehr unregelmässig. Bei rascher Titration war ein starker Sprung bereits bei ca. 29,5 cm³ zu konstatieren; nach einer Viertelstunde bleibt aber von diesem Sprunge nichts mehr übrig. Weiter erfolgt ein flaves Absinken des Potentials, das schliesslich bei 31,85 cm³ wieder in einen Sprung übergeht. Doch geht auch dieser Sprung nach genügendem Warten gänzlich zurück, und das wiederholt sich bis zum 33-ten Kubikzentimeter, wo endlich eine wirkliche Konstanz erreicht wird.

Titrationskurve Nr. 7.

50 cm³ 0,1-m-ZnSO₄5 cm³ 0,5-n-KCl45 cm³ Wasser

Temperatur 17° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³
0	99	2		31,60	263	0,5	
5	350	1		31,70	262	2,5	200
10	365	1			246	1	
15	366	1		31,80	242	5	320
20	362	0,5			218	0,5	
25	351	0,5	2	31,90	212	2	
26	346	0,5	5		210	3 u. 4	900 (?)
27	341	1	5		130	1	
29	260	1	35		120	4	
	252	2			127	6	
	255	2,5			138	8	220 (?)
	270	5	160 (?)		215	20	
30	80	1		32,00	130	1	
	110	5			124	2	
	250	10			130	3 (?)	
	313	12			143	6	30 (?)
	318	14		32,10	151	8	
30,30	314	1			170	12	
30,60	309	1 u. 2	16	32,40	193	18	
30,90	301	1 u. 2	26		100	2	
31,00	299	0,5	20		144	12	
31,10	293	1 u. 2	60	32,60	190	20	
31,20	290	1 u. 2	30	33,00	84	0,5	
31,30	285	0,5 u. 2	50		92	10	
31,40	280	0,5 u. 2	50		225	23 St.	
31,50	274	0,5 u. 2	60			(ohne Rühren)	
			120			1 Min.	
						1,5	
						2,5	
						25 St.	
						(ohne Rühren)	

Wollten wir 31,85 cm³ als Titrationsendpunkt ansehen, so hätten wir einen Plusfehler in der gefundenen Kaliummenge um 7,7%. Die anderen Punkte weichen natürlich noch mehr von dem berechneten Werte ab.

Da es möglich erschien, dass derartige Unregelmässigkeiten durch grössere schnelle Zusätze hervorgerufen sein können, so

Titrationskurve Nr. 8.

50 cm³ 0,1-m-ZnSO₄5 cm³ 0,5-m-KCl45 cm³ Wasser

Temperatur 17° C

0,1-m-Li₄Feoc tropfenweise hinzugesetzt.

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit Min.	ΔOhm/Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit Min.	ΔOhm/Δcm ³
0	145						
3	345	3		31,20	96	0,5	10
6	356	2		31,30	94	0,5	20
10	360	2		31,40	93	0,5 u. 1	10
15	360	3		31,50	92	0,5	10
20	356	2		32,00	90	0,5	6 (?)
25	350	4	8		89	1,5	
28	324	3	84		275	3 St.	
29	240	3	500		280	3,5 u. 4 St.	
29,10	190	1,5	260	32,10	278	2 Min.	
29,20	164	0,5	70	32,30	260	1 u. 3	90
29,30	157	0,5	50	32,40	243	2	170
29,40	152	1	70	32,50	223	0,5	280
29,50	145	0,5	50		220	1,5	
29,60	140	0,5	80	32,60	215	7	350
29,70	132	0,5	60		185	1	
29,80	126	1	50	32,70	180	3	300
29,90	121	0,5	40		165	2	
30,00	117	0,5	20		156	3	150 (?)
30,50	107	1	20	33,00	152	4	
31,00	100	1	0		150	6	
	97	2			130	1	
					105	3 St.	
					108	3,5 "	
					111	19 "	
31,10	97	1			(ohne Rühren)		

wurde bei der Titration Nr. 8 die ganze Lithiumferrocyanidlösung tropfenweise unter gewöhnlichem starkem Rühren hinzugesetzt. Dessenungeachtet tritt auch hier bei 29 cm³ ein Sprung auf; das flauere Absinken folgt auch hier, der frühere Sprung bei 31,85 kommt aber nicht zum Vorschein, wahrscheinlich weil das Reagens ohne längere Zwischenpause hinzugegtröpfelt wurde. Merkwürdig ist es, dass wenn nun einmal der erwartete Titrationsendpunkt schon bedeutend überschritten ist und nach längerem Warten

ein recht hohes, konstantes Potential sich eingestellt hat, dann weitere, allerdings kleine, Zusätze kein Sinken mehr verursachen, und sogar noch ein in ganz normaler Weise verlaufender Sprung beobachtet werden kann. Die Stelle desselben entspricht aber auch hier keinem stöchiometrischen Verhältnis.

Wie früher, tritt auch hier die endgültige Konstanz bei 33 cm³ ein.

Ähnliche Versuche bei erhöhter Temperatur zeigten denselben Verlauf, nur dass die entsprechenden Punkte bei etwas höheren cm³-Zahlen des Lithiumferrocyanids lagen. Kein besseres Resultat hatte auch ein Versuch mit 70 cm³ 0,1-m-ZnSO₄.

III. Titrationsen des vorgelegten Lithiumferrocyanids und Kaliums mit Zinksulfat.

Da die im vorigen Abschnitt angewandte Titrationsreihenfolge keine befriedigenden Resultate gezeitigt hatte, so ist noch eine

Titrationsskurve Nr. 9.

15 cm³ ca. 0,1-m-Li₄Feoc (eine andere Lösung als bei den vorigen Versuchen)

85 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur

0,1-m-ZnSO ₄ cm ³	Komp.-Ohm	Zeit nach dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 65		
15,00	82	1	3
25,00	112	1	17
27,00	175	1	
	150	3	
	147	4	65
27,20	160	1 u. 1,5	80
27,30	167	0,5	
	168	1	150
27,40	180	0,5	260
	183	1	
27,50	200	0,5	220
	207	1,5	
	209	2,5	
27,60	228	1	190
	231	2	
27,70	248	1	
	250	2	100
28,00	278	1	
	280	2	

Resultat: 27,45 cm³.

andere Möglichkeit geprüft worden. Titriert man nämlich eine gewisse Menge von Lithiumferrocyanid mit Zinksulfat, nimmt dann dieselbe Menge, fügt die zu bestimmende Kaliumlösung hinzu und titriert von neuem, so muss, da im ersteren Falle Zn_2Feoc , im letzteren $K_2Zn_3Feoc_2$ entsteht, der Minderverbrauch an Zinksulfat den Kaliumgehalt ergeben, — natürlich, wenn keine Unregelmässigkeiten auftreten.

Selbstverständlich muss von Lithiumferrocyanid ein Überschuss über die zur Bindung des Kaliums als $K_2Zn_3Feoc_2$ notwendige Menge vorhanden sein. Da in dieser Verbindung 1 K auf 1 Feoc kommt, so werden zur Titration von 10 cm³ 0,1-m-KCl 15 cm³ einer ca. 0,1-m-Li₄Feoc-Lösung genügen.

Es wurden einige Titrations in dieser Reihenfolge auch

Titrationsskurve Nr. 10.

15 cm³ ca. 0,1-m-Li₄Feoc

10 cm³ 0,1-m-KCl

75 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur

0,1-m-ZnSO ₄ cm ₃	Komp.-Ohm	Zeit nach dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	48		
10,00	60	1	
20,00	90	1 u. 2	
21,00	97	1	8
	98	2	27
22,00	120	1	
	123	2	
	125	3	
	133	1	650
22,20	143	3	
	177	8	
	204	10	
	240	14	
	254	17	220
22,30	273	0,5	
	276	1	80
22,50	292	1	

Resultat: 22,15 cm³.

Minderverbrauch: 27,45—22,15 = 5,30 cm³ 0,1-m-ZnSO₄

Theoretisch für 10 cm³ 0,1-m-KCl berechnet: 5,00 „ „

Fehler: + 6,0 %.

bei 50 und 70° C ausgeführt. Erwartungsgemäss waren die Potentialeinstellungen besser und der Sprung ausgeprägter, die Resultate jedoch noch schlechter, als bei gewöhnlicher Temperatur. Z. B. betrug der Fehler bei 50° bereits +18%. Bei 70° fanden in dem Reaktionsgemisch deutliche Zersetzungen statt; die Lösung wurde öfters ganz grün und die Resultate differierten untereinander beträchtlich.

IV. Einfluss der Schwefelsäure.

Es ist bei den obigen Versuchen fast immer zuviel Kalium gefunden worden, was nur darauf zurückzuführen ist, dass bei

Titrationsskurve Nr. 11.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄

2 cm³ 2-n-H₂SO₄

125 cm³ Wasser

Temperatur 19° C

0,1-m- Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	ΔOhm / Δcm ³	0,1-m- Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	ΔOhm / Δcm ³
0	320			33,00	118	0,5	
10	325	1			121	1	
20	332	0,5			265	3	
30	330	1			297	4,5	
30,50	320	0,5		35,00	120	1	
	316	1			180	2	
30,80	305	0,5			275	3	
	301	1					7
30,90	295	0,5	90	37,00	115	0,5	
	292	1			140	1,5	
			120		240	2,5	
31,00	284	0,5			260	3	
	280	1		38,00	125	0,5	10
31,10	263	0,5	200		180	1,5	
	260	1			250	2,5	
31,20	210	0,5	550	39,00	121	0,5	30
	200	1,5			148	1,5	
	205	2	380		220	2,5	48
31,30	168	0,5		40,00	117	0,5	
	167	1			124	1,5	
			150		172	3,5	52
31,40	152	0,5 u. 1			112	0,5	
+5	cm ³ 0,5-n-KCl			41,00	115	1,5	
	166	0,5			120	2,5	
	200	1,5			106	1	15
	260	3,5		42,00	108	1,5 u. 2	
	280	5,5			105	5,0 u. 53	
	298	8,5					
	302	10					

Anwesenheit von überschüssigem Zinkferrocyanid auch Lithium von diesem aufgenommen wird. Um dies zu verhindern, ist bei den Titrationen Nr. 11 und 12 die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden.

Titrationsskurve Nr. 12.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄

2 cm³ 2-n-H₂SO₄

125 cm³ Wasser

3 Tropfen 0,1-m-Li₃Feic

Temperatur 19° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³
0	330			33,00	135	1	
30,00	325	2			185	5,5	
31,00	300	1		33,50	123	0,5	
	286	2	140		145	5	
31,10	272	1			195	10	
31,20	260	0,5	280	35,00	107	1	
	251	1	370		120	8	
	244	2		36,00	105	1	
31,30	210	0,5			110	5	
	207	2	240	39,00	96	1	
31,40	178	0,5			195	75	
	183	2			198	79	
	216	4		42,00	90	3	
31,50	178	0,5			92	11	
	240	4			93	17	
31,60	224	1		43,00	89	1	
	232	2			86	90 u.	
31,80	175	0,5				120	
	190	1					
32,00	165	0,5					
32,40	145	1					
	220	4,5					
32,70	145	1					
	210	5					

Wie aus den Übersichten folgt, ist der Einfluss der Schwefelsäure keinesfalls günstig. Die Inkonstanz der Potentiale und folglich auch die Unsicherheit der Resultate ist noch grösser, als ohne Säure. Merkwürdigerweise zeigt hier die Titration von Zinksulfat ohne Kalium fast genau dieselben Erscheinungen wie mit Kalium, sogar die endgültige Konstanz des Potentials wird nahezu mit derselben Kubikzentimeterzahl von Li₄Feoc erreicht.

Von dem Sprunge für das Kalium an der theoretisch berechneten Stelle ($31,15 + 6,25 = 37,40 \text{ cm}^3$) ist nichts zu merken.

V. Einfluss des Alkohols.

Es sollte schliesslich noch der Einfluss von Alkohol auf den Titrationsverlauf untersucht werden.

Titrationsskurve Nr. 13.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄
 25 cm³ Alkohol (96%)
 100 cm³ Wasser
 3 Tropfen Li₃Feic
 Temperatur 25° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 340	0		31,00	130	9	
	310	2			124	120 u.	
	270	3,5				125	
	140	4,5		31,50	60	1 u.	
	160	5			"	8 u.	
	250	10			"	10	
	265	12					
	285	15					
				+ 5 cm ³ 0,5-n-KCl	66	0,5	
1,00	250	1			67	4 u.	
	120	1,5			"	9 u.	
	130	2,5			"	12	
	150	4		+ Erhitzen			
	170	5,5			53	3	37° C
	240	14			37	10	63° C
10,00	250	0,5			50	25	48° C
	120	3					
	126	4,5					
	140	6					
	182	8					
	212	10					
31,00	235	0,5					
	225	1					
	216	2					
	195	4					
	165	6					
	Dick geworden!	+ 30 cm ³ H ₂ O					

Titrationskurve Nr. 14.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄5 cm³ 0,5-n-KCl25 cm³ Alkohol3 Tropfen Li₃Feic125 cm³ Wasser

Temperatur 25 ° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	ΔOhm / Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	ΔOhm / Δcm ³
0	110	0		31,00	70	8 u.	
+3 Tr.	Feic				"	10	
	230	1			71	15	
	250	2			75	25	
	240	3			82	55	
	120	4			90	235 u.	
	140	4,5 u. 6			"	250	
	150	12					
1,00	105	1					
	118	2,5					
+2 Tr.	Feic						
	200	1					
	215	1,5					
	250	5					
10,00	100	1					
	110	4					
	140	9					
31,00	103	2					
	75	6					

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Alkohol einen ganz besonderen Einfluss ausübt. Erstens ist sehr bemerkenswert jenes spontane Sinken und Steigen im Potential gleich am Anfang ohne jeden Reagenszusatz, und auch später beim Titrieren. Zweitens, was noch merkwürdiger ist, lässt der Alkohol überhaupt keine Teilnahme des Kaliums an dem Niederschlage zu, weder bei späterem Zusatz noch dann, wenn es von Anfang an in der Lösung anwesend ist.

Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens liegt vielleicht in der verschiedenen Löslichkeit des Zinkferrocyanids und des Kaliumzinkferrocyanids in der wässrigen und der alkoholischen Lösung. Während in der ersteren das K₂Zn₃Feoc₂ die weniger lösliche Form ist, ist es in der letzteren gerade umgekehrt.

VI. Schlussbetrachtung.

Auf Grund der obigen Versuche kann man zusammenfassend folgendes feststellen:

- 1) die Reaktion: $2 \text{Zn}_2\text{Feoc} + 2\text{K} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2 + \text{Zn}$ verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ nach rechts;
 - 2) aus einer Zinklösung wird beim Fällern mit Lithiumferrocyanid im Falle einer genügenden Menge Zink alles anwesende Kalium mitgefällt;
 - 3) dasselbe geschieht auch beim Fällern des Lithiumferrocyanides mit Zinksulfat;
 - 4) zur Kaliumbestimmung lassen sich diese Tatsachen nicht verwerten, weil in allen Fällen auch wechselnde Mengen von Lithium (höchstwahrscheinlich auch von verschiedenen anderen evtl. anwesenden Kationen) mitgefällt werden;
 - 5) in Gegenwart von grösseren Mengen Alkohol wird kein Kaliumzinkferrocyanid gebildet, sondern nur Zinkferrocyanid;
 - 6) die Rauch'sche Methode in ihrer gegenwärtigen Form liefert noch keine ganz genauen und zuverlässigen Resultate.
-

Hauptergebnisse der Arbeit.

1. Die an die Umschlags Elektroden bei der potentiometrischen Massanalyse zu stellenden Anforderungen und die allgemeinen Eigenschaften der ersteren wurden eingehend auseinandergesetzt. Die Vorzüge der Umschlags Elektroden mit konzentrierten Lösungen gegenüber den von Treadwell vorgeschlagenen wurden klargestellt.

2. Für eine grössere Reihe von Titrationsreaktionen wurden passende Umschlags Elektroden vorgeschlagen und ihre Anwendbarkeit experimentell bewiesen (vgl. die Zusammenstellung S. 43).

3. Die Rauch'sche Methode zur Kaliumbestimmung wurde geprüft und ihre geringe Genauigkeit gezeigt.

4. Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumzinkferrocyanid wurde untersucht. Die in verschiedenen Richtungen unternommenen Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat (vgl. die Schlussbetrachtung S. 64).

Die vorliegende Arbeit wurde von März bis November 1928 im Institut für physikalische und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Erich Müller für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine immerbereite Unterstützung mit Rat und Tat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Teil.

Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse.

Einleitung	5
I. Zweck der Untersuchung	5
II. Allgemeines über Umschlagselektroden	6
Experimenteller Teil	14
A. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen	14
I. Titration von Jodid mit Silbernitrat	14
II. " " Bromid mit Silbernitrat	17
III. " " Chlorid mit Silbernitrat	19
IV. Bestimmung der Halogene nebeneinander	23
V. Titration von Chlorid mit Merkursalz	25
VI. " " Bromid mit Merkurperchlorat	26
VII. " " Jodid mit Merkurperchlorat	28
VIII. " " Silber mit Rhodanid und umgekehrt	29
IX. " " Blei mit Kaliumferrocyanid	31
X. " " Zink mit Kaliumferrocyanid	34
B. Oxydations-Reduktionsreaktionen	36
I. Titration von Oxalat mit Permanganat	36
II. " " Eisen mit Permanganat	37
III. " " Zinn mit Bichromat	38
IV. " " Eisen mit Kaliumbromat	39
V. " " arseniger Säure mit Kaliumbromat	40
VI. " " Jod mit Thiosulfat	41
Zusammenstellung	43

Zweiter Teil.

Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums.

A. Einleitung	44
B. Die Rauch'sche Methode	45
C. Versuche Kallum als Kaliumzinkferrocyanid zu bestimmen	49
I. Die Wechselwirkung zwischen Zinkferrocyanid und Kaliumchlorid	49
II. Titrations des vorgelegten Zinksulfats zusammen mit dem Kaliumsalz	54
III. Titrations des vorgelegten Lithiumferrocyanids und Kaliums mit Zinksulfat	58
IV. Einfluss der Schwefelsäure	60
V. Einfluss des Alkohols	62
VI. Schlussbetrachtung	64
Hauptergebnisse der Arbeit	65