

Fortschritte in der potentiometrischen Maßanalyse.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. ERICH MÜLLER, Dresden.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Dresden am 31. Mai 1928.

(Eingeg. 14. Juni 1928.)

Die Fortschritte in der potentiometrischen Maßanalyse beziehen sich auf die Methodik, auf die Erweiterung des Anwendungsbereiches, auf die Festlegung der Genauigkeitsgrenzen bzw. auf die Theorie.

Um die Fortschritte in der Methodik zu verstehen, erscheint es notwendig, kurz auf die zuerst angewandte Ausführungsform hinzuweisen. Sie besteht darin, daß

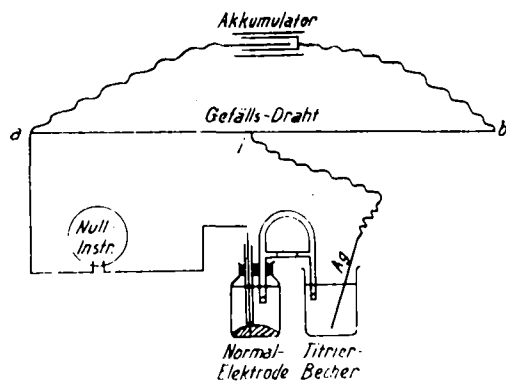


Abb. 1.

man in die in einem Titrierbecher befindliche Untersuchungslösung eine Elektrode, die Indikatorelektrode, taucht und diese mit einer Normalelektrode durch einen Flüssigkeitsheber, dem elektrolytischen Stromschlüssel, verbindet (Abb. 1). Während man die Titerlösung zur Untersuchungslösung in gleichen Portionen zufließen läßt, bestimmt man fortlaufend nach jedem Zusatz mit einer elektrischen Kompensationsvorrichtung die E. K. des so hergerichteten galvanischen

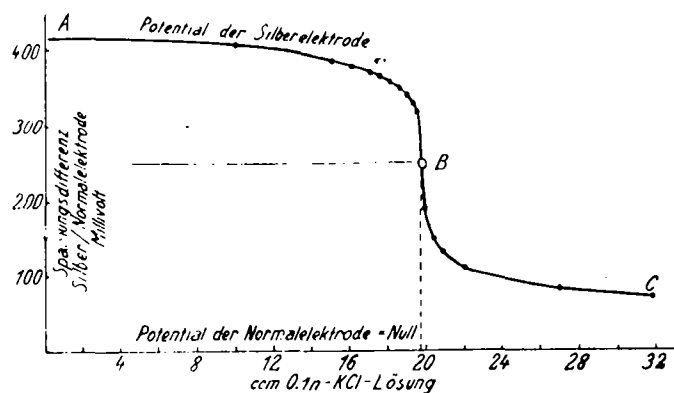


Abb. 2.

Elementes. Bringt man diese E. K. und die Kubikzentimeter Titerlösung graphisch in Beziehung, so erhält man eine für jede Titrationsreaktion charakteristische Kurve von der Form, wie eine hier für die Titration von Silbersalz mit Chlorkalium gezeichnet ist (Abb. 2), die in jedem Falle einen mehr

oder weniger ausgeprägten Sprung aufweist. Die Kurven zeigen ein Maximum des Richtungskoeffizienten bei einer bestimmten E. K. (B in Abb. 2), welche als Umschlagspotential bezeichnet wird und welches bei den verschiedenen Reaktionen im allgemeinen einen verschiedenen Wert besitzt. Die zur Beendigung der Titration benötigten Kubikzentimeter Titerlösung erfährt man, wenn man vom Umschlagspotential B eine Senkrechte auf die Abszisse fällt.

Gegenüber der Titration mit einem visuellen Indikator erkennen wir drei wesentliche Komplikationen:

1. Die Normalelektrode mit Heber und Indikator-elektrode.
2. Die elektrische Meßvorrichtung.
3. Die Notwendigkeit, eine größere Anzahl von Ablesungen an der Bürette und an den Meßinstrumenten zu machen und auszuwerten.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten versucht worden, die Normalelektrode entbehrlich zu machen. Dies kann z. B. geschehen auf Grund des von mir<sup>2)</sup> gegebenen Prinzips der Anwendung einer gebremsten Hilfselektrode.

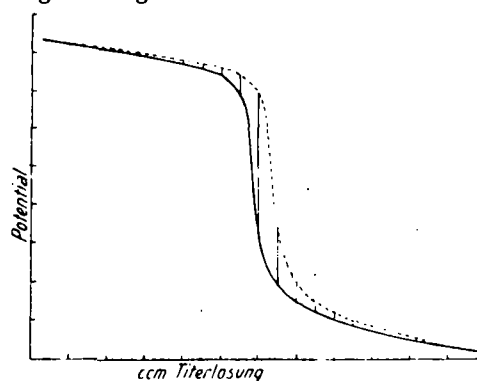


Abb. 3.

Taucht man nämlich in die Untersuchungslösung zwei gleiche Indikatorelektroden und umgibt die eine mit einem Diffusionshindernis, so wird letztere in ihrem Potential bei der Titration hinter der anderen freien Elektrode nachhinken. Der Potentialverlauf der beiden Elektroden während der Titration wird etwa durch die Abb. 3 wiedergegeben, bei der sich die punktierte Kurve auf die gebremste Elektrode bezieht. Die zwischen beiden Elektroden jeweils gemessene Spannungsdifferenz, die sich hier im Bilde als die Differenz der Schnittpunkte einer auf der Abszisse errichteten Senkrechten mit den beiden Kurven darstellt, ist im Verlauf der Titration zunächst klein, wächst zu einem Maximum an, um dann wieder abzunehmen. Die Divergenz der Kurven hängt von der Diffusionshemmung und von der Meßzeit ab. Stellt man sich diese Spannungsdifferenzen als Funktion der Kubikzentimeter Titrierflüssigkeit graphisch dar, so erhält

<sup>1)</sup> Die vorhergehende Entwicklung siehe in der vor zwei Jahren erschienenen 4. Auflage meines Buches.

<sup>2)</sup> Erich Müller, Ztschr. Elektrochem. 31, 323 [1928].

man eine Kurve wie in Abb. 4 mit einem scharfen Gipfel, der das Ende der Titration anzeigt. Die Bremsung erreichte ich ursprünglich so, daß ich die Hilfselektrode mit Asbest umwickelte. Für analytische Zwecke ist diese

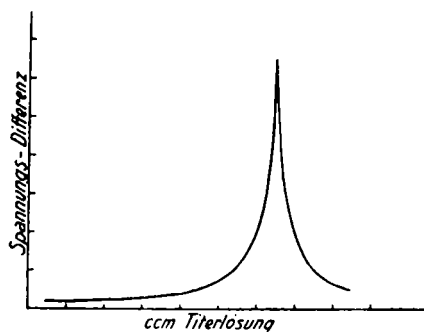


Abb. 4.

Art der kontinuierlichen Diffusion nicht vorteilhaft, weil während der Messung der Spannungsdifferenz die Diffusion fortschreitet und sich dadurch dauernd ändert. Besser ist es, nach der Methode der diskontinuierlichen Diffusion zu verfahren, d. h. vor jedem Zusatz der Titerflüssigkeit die Hilfselektrode diffusionsicher, aber doch noch stromleitend abzuschließen und dann nach Zusatz die Spannung zu messen.

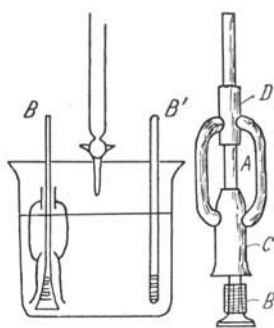


Abb. 5.

Dies erreichen MacInnes<sup>3)</sup> und W. A. Roth<sup>4)</sup> durch Anwendung von Hilfselektroden besonderer Konstruktion. Jener versieht sie mit einer kleinen Glocke, die sich auf ihr herauf- und herunterschieben läßt, wodurch das kleine Volumen der Lösung von der Hauptmenge der Untersuchungslösung abgeschlossen oder mit ihr vereinigt werden kann (Abb. 5). W. A. Roth benutzt einen unter die Hilfselektrode geführten Schottchen Glasfrittentiegel. Ragt

dieser mit seinem oberen Rande über das Niveau der Lösung, so schließt er einen Volumteil um sie ab (Abb. 6); taucht man ihn vollständig unter, so läßt er eine Mischung mit dem Hauptvolumen zu. Ein mit dem Tiegel verbundener Glasstab ermöglicht seine Handhabung und gleichzeitige Benutzung als Rührer, während der poröse Boden den elektrolytischen Kontakt vermittelt. In beiden Fällen wird so verfahren, daß während der Bremsung der Zusatz der Titerflüssigkeit erfolgt und anschließend die Spannungsmessung. Danach wird geöffnet, durchmischt, wieder geschlossen, ein neuer Zusatz Titerflüssigkeit gemacht und erneut gemessen usw.

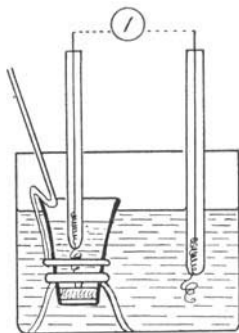


Abb. 6.

Der Potentialverlauf der einzelnen Elektroden während der Titration ist dann der durch Abb. 7 dargestellte. Die vertikalen Stücke zwischen beiden Kurven stellen die Spannungsdifferenzen der Elektroden nach jedem neuen Zusatz der Titerflüssigkeit vor. Die Auswertung der Messungen erfolgt, wenn die gemachten Zusätze gleich sind, unmittelbar wie in Abb. 4.

<sup>3)</sup> MacInnes u. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2831 [1926].

<sup>4)</sup> W. A. Roth, Ztschr. Elektrochem. 33, 127 [1927].

Eine einfacher zu handhabende Elektrode für den gleichen Zweck erhält man in folgender Weise. Der eine Schenkel eines T-Rohrs aus Glas wird zu einer Capillare ausgezogen und in den gegenüberliegenden der als Hilfselektrode dienenden Draht gasdicht eingeführt. Man taucht mit der Capillarseite so weit in die Untersuchungslösung ein, daß die dabei eintretende Lösung den Draht umspült. Mit Hilfe eines am Seitenstück angebrachten Schlauches kann man dann durch Blasen oder Saugen mit dem Munde oder mit einem Gummiball das Leeren oder Füllen besorgen.

Ein noch weit einfacheres Verfahren ergibt sich auf Grund folgender Überlegung. Macht man nämlich das um die Hilfselektrode abgeschlossene Volumen sehr klein im Verhältnis zum Gesamtvolumen, so kann man es bei der Titration vernachlässigen und bis über das Ende der Titration abgeschlossen lassen. Ist die Diffusion während der Dauer der Titration nicht merklich, dann behält die Hilfselektrode konstant ihr Anfangspotential. Dann ist der Verlauf der Potentiale der beiden Elektroden durch Abb. 8, Kurve 1 und 2, gegeben und die Abhängigkeit ihrer Potentialdifferenz vom

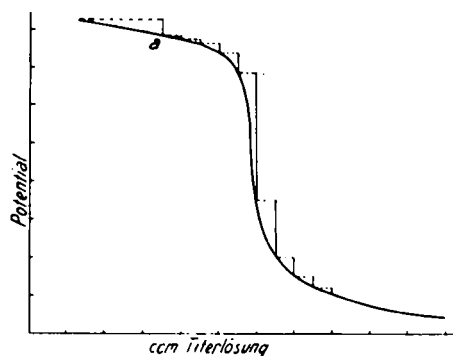


Abb. 7.

Zusatz der Titerlösung angenähert durch die ausgezogene Kurve. Das Maximum ihres Richtungskoeffizienten zeigt das Ende der Titration genau so an wie beim Arbeiten mit der Normalelektrode. Ich benutze für diesen Zweck einfach eine starkwandige Glascapillare, in welche die drahtförmige Hilfselektrode bis etwa 1 cm vom unteren Ende entfernt eingesteckt wird. Diese

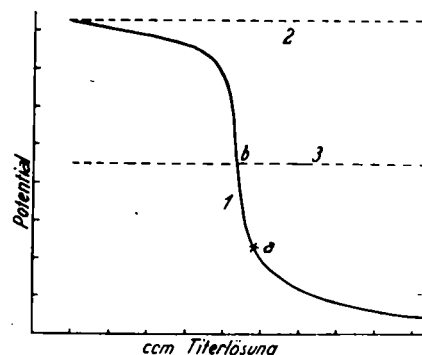


Abb. 8.

Capillarelektrode läßt sich leicht mit der Indikatorelektrode zu einer handlichen Doppelektrode vereinigen wie in Abb. 9. Ist das Volumen der Capillare 0,03 ccm, das der übrigen Untersuchungslösung 100 ccm, so ist der Fehler, den man begeht, nur 0,03%.

In der gleichen Richtung der Ausmerzungen einer besonderen Normalelektrode liegen frühere und auch neuerdings fortgesetzte Versuche besonders amerikanischer Forscher mit sogenannten bimetalischen Elek-

troden, d. h. mit zwei Elektroden, von denen nur die eine auf Konzentrationsänderungen in der Lösung potentiometrisch anspricht, „aktiv“ ist, während die andere stumm oder „passiv“ ist.

Solche passive Elektroden sind gewisse Metalle oder Metall-Legierungen; an ihnen bleibt also bei bestimmten Titrationsreaktionen der sonst in deren Endpunkt auftretende Potentialsprung aus, und daher halten sie vom Beginn bis über das Ende der Titration hinaus ihr Potential nahezu konstant. Sie verhalten sich demnach so wie die von mir verwendete Capillarelektrode, so daß auch die bei ihrer Verwendung im Verein mit einer aktiven Indikatorelektrode befolgte Methodik dieselbe ist. Da vermutlich die Passivität solcher Elektroden auf einen Überzug zurückzuführen ist, so handelt es sich bei ihnen ebenfalls um gebremste und zwar natürlich gebremste Elektroden. So interessant sie in theoretischer Hinsicht sein mögen, so dürften sie für die praktische Verwendung keinerlei Vorteile bieten, zumal nicht eine Elektrode für sämtliche Reaktionen benutzt werden kann, wie das bei der künstlich gebremsten Capillarelektrode der Fall ist.

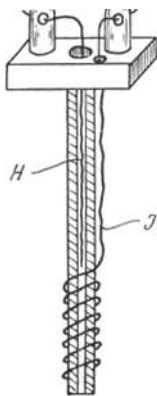


Abb. 9.

Nur in einem Falle kann das Arbeiten mit bimetalischen Elektroden eine besondere Vereinfachung mit sich bringen, nämlich dann, wenn die passive Elektrode während der Titration ein Potential hält, welches in der Nähe des Umschlagspotentials an der aktiven Elektrode gelegen ist, weil sich dann die Potentialtitrationskurven beider im Endpunkt schneiden. Denn in diesem Falle braucht man das bimetalische Elektrodenpaar nur mit einem Galvanometer zu verbinden und so lange zu titrieren, bis dessen Nadel durch Null geht. Die passive Elektrode spielt dann eben dieselbe Rolle wie bei dem noch zu besprechenden Treadwell'schen Verfahren die Umschlagselektrode. In dieser Weise läßt sich z. B. das Paar Zink und Aluminium oder das Paar Wismut und Chromnickel zur Titration von Natronlauge mit Salzsäure benutzen, wobei das Zink und das Chromnickel die passive Elektrode bilden. Indessen haftet dieser Methode eine gewisse Unsicherheit an.

Diese neuen Methoden sind vor allen Dingen für denjenigen von Vorteil, der nur ab und zu einmal potentiometrisch titriert und der eine Normalelektrode nicht gleich zur Hand hat. Wer fortlaufend auf diesem Wege zu titrieren hat, der wird in der Anwendung einer Normalelektrode keine erhebliche Komplikation erblicken. Für eine zweckmäßige Form der Normalelektrode sind verschiedentlich Vorschläge gemacht worden. Ich halte nach meinen Erfahrungen das von mir schon vor vielen Jahren beschriebene Pulverfläschchen mit herausnehmbarem Heber immer noch für die praktischste Form<sup>5)</sup>.

Die Ausmerzung der Normalelektrode ist jedenfalls nur eine verhältnismäßig geringe Vereinfachung im Vergleich mit der zweiten Komplikation, die durch die Kompensationseinrichtung gegeben ist (s. Abb. 1), und die sich zusammensetzt aus einer Stromquelle, die durch einen Gefäßdraht kurzgeschlossen ist, von dem man mittels Schleifkontakt variable Spannungsbeträge abzwiegen kann, und einem Nullinstrument.

<sup>5)</sup> Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 4. Auflage, S. 12.

Für didaktische Zwecke benutze ich den Ostwald'schen Dekadenrheostaten und das Capillarelektrometer, welches letzteres unter den empfindlichen Nullinstrumenten das wohlfeilste ist. Bei dieser Kombination muß man aber immer die Nullage interpolieren, was unbequem ist und in Fällen, wo die Potentialeinstellung schnell erfolgt, unnötig Zeit in Anspruch nimmt. Mit einem ausgespannten Draht von hinreichendem Widerstand — einer Meßbrücke — und einem gut gedämpften Galvanometer arbeitet es sich angenehmer und schneller. Der Praktiker sollte die Mehrkosten nicht scheuen und sich ihrer bedienen. Als Nullinstrument eignet sich ein von der Firma Siemens & Halske für den Trénelapparat geliefertes Galvanometer von 640 Ohm und ca.  $2,5 \times 10^{-7}$  Amp. pro Teilstrich und mit Skala beiderseits von Null.



Abb. 10.

Wenn man die einzelnen Teile, die zur Kompensation gehören, in einem handlichen Kasten, einem Potentiometer, vereint, so ist das zwar keine neue Methode, wohl aber eine Bequemlichkeit, deren Mehrkosten durch die erhebliche Zeitersparnis, welche für

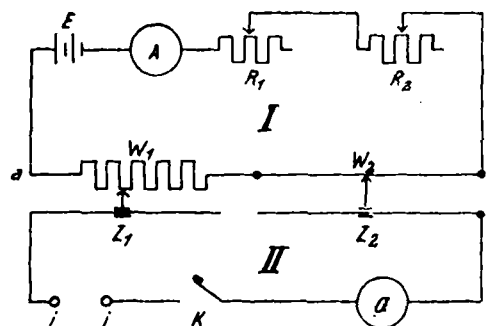


Abb. 11.

die Messung der E. K. damit erreicht wird, sich voll und ganz bezahlt macht. Solche Potentiometer finden sich schon längst im Handel und sind neuerdings wieder beschrieben worden. Ich halte die Form, wie sie Trénel für sein Acidimeter benutzt, mit einer unwesentlichen Ab-

änderung für die beste<sup>\*)</sup>. Es kann für sämtliche Arten der potentiometrischen Meßanalyse verwendet werden, auch für die Methode der Verwendung der Umschlags-elektrode und des gegengeschalteten Umschlags-potentials.

Den aufgeklappten Kasten, in dem die Apparatur untergebracht ist, zeigt Abb. 10, die Schaltungsskizze Abb. 11. In einem Stromkreis I wird durch zwei Akkumulatoren E (oder durch eine Taschenlampenbatterie) durch Regulierung der Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  eine auf dem Amperemeter A markierte Stromstärke eingestellt (Grob- und Feinstellung durch die Schraubenknöpfe s). Dann besteht zwischen a und b eine Spannungsdifferenz von 1,2 Volt. Davon kann mit Hilfe zweier auf den Widerständen  $w_1$  und  $w_2$  schleifender Kontakte zz ein erwünschter Teilbetrag nach dem Stromkreis II abgezweigt werden, in dem die zu messende E. K. mittels der Klemmen ii eingeschaltet wird und in dem sich das Galvanometer G als Nullinstrument befindet. Dieses kann mit Hilfe eines der beiden Druckknöpfe kk auf unempfindlich oder empfindlich momentan oder dauernd eingeschaltet werden.

Die Abzweigschleifer werden durch die Schraubenknöpfe zz betätigt, und zwar grob durch  $z_1$ , fein durch  $z_2$ . Mit diesen Schraubenknöpfen sind weiße Scheiben fest

<sup>\*)</sup> Zu beziehen von der Siemens & Halske A.-G., Werkwerk, Berlin-Siemensstadt.

verbunden, an deren Peripherie die Volt angegeben sind. An der Tangierung der Scheiben addiert man deren Angaben.

Will man das Galvanometer allein benutzen, z. B. für die Methode der Verwendung einer Umschlags-elektrode, so braucht man nur die Drähte, welche es mit dem Stromkreis II verbinden, zu lösen.

Eine andere und in der Apparatur einfachere und daher wohlfeilere Methode besteht darin, daß man nicht die E. K., sondern die Klemmenspannung zwischen Indikator- und Normal- oder Hilfselektrode mißt, indem man beide einfach durch einen Stromanzeiger verbindet. Solange die Widerstandsänderung der Untersuchungslösung während der Titration im Vergleich zum Gesamtwiderstand des dabei gebildeten Stromkreises zu vernachlässigen ist, sind ja dessen Ausschläge der E. K. proportional. Damit aber die bei der hier stattfindenden Stromlieferung notwendig auftretenden Zersetzungs- und Polarisationserscheinungen nicht störend wirken, ist es notwendig, den Widerstand des Gesamtstromkreises groß zu wählen, was zur Erreichung genügender Ausschläge ein empfindliches Instrument erfordert. Das Mißliche ist aber hierbei, daß sich besonders bei kleiner Kapazität der Elektroden schwer konstante Ausschläge der Nadel einstellen. Nach meinen Erfahrungen arbeitet man, zumal im Besitze eines Potentiometers, nach der Kompensationsmethode ebenso schnell — und genauer.

(Fortsetzung folgt)

[A. 133.]

## Methodisches zur Auswertung von Analysen II.

Von Prof. Dr. OTTO LIESCHE, Seelze bei Hannover.

(Auszugsweise mitgeteilt in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der Hauptversammlung zu Dresden.)

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

### Die „indirekte“ Analyse.

Man versteht unter „indirekter“ Analyse die Berechnung zweier mehr oder weniger schwierig analytisch zu trennender Stoffe (z. B. Na, K oder Cl, Br) nebeneinander aus zwei Bestimmungsformen unter Umgehung der analytischen Trennung. Die „indirekte“ Analyse wird, soweit angängig, gern vermieden, weil sie als verhältnismäßig ungenau gilt, und man weiß, daß kleine experimentelle Bestimmungsfehler oft einen außerordentlich viel größeren Fehler des errechneten Resultates zur Folge haben.

Die Berechnung wird meistens als recht umständlich angesehen. Soweit ein Rechenweg in der Literatur bei den betreffenden Vorschriften selbst angegeben ist, herrscht darin wenig Einheitlichkeit, und oft hat der Autor selbst nicht den kürzesten und rationellsten Weg gefunden. Deshalb ist es zu begrüßen, daß I. Koppel im Chemiker-Kalender<sup>1)</sup> den sachgemäßen Weg der algebraischen Entwicklung klar dargelegt und die zahlenmäßige Auswertung einzelner Fälle durch eine Hilfstabelle bequemgemacht hat.

Der Verfasser hat für verschiedene im Laboratorium vorkommende Fälle schon früher den gleichen Weg gewählt, ist aber dabei noch einen Schritt weiter gegangen in der Bereitstellung der Gleichungen für den unmittelbaren praktischen Gebrauch. Wie das geschehen ist, zeigt ein Blick auf die nachfolgenden Tabellen. Jeder gesuchte Einzelwert besteht aus der Differenz zweier Termen, die ihrerseits das Produkt einer der beiden experimentellen Bestimmungsgrößen mit einem konstanten Faktor darstellen. Gleichzeitig ist die Möglichkeit gegeben, nicht nur auf die wirklichen

Bestandteile des Ausgangsgemisches, sondern unmittelbar, ohne nachträgliche Umrechnung auf die Ionen oder Oxyde zu berechnen oder auf andere Kombinationen, die zu den ersteren in einem bekannten stöchiometrischen Verhältnis stehen.

Für bestimmte vorliegende Arten der „indirekten“ Analyse ist damit der kürzeste Rechenweg gezeigt. In vielen Fällen ergeben sich sogar noch weitere Vereinfachungen durch eigentümliche Gesetzmäßigkeiten zwischen den Zahlenfaktoren, deren Sinn man beim Gebrauch der Gleichungen bald einsehen wird. Mit der Maschine geschieht die Berechnung eines gesuchten Bestandteiles in allen Fällen durch eine einzige fortlaufende Operation innerhalb einer Minute.

Die Bestimmungsformen A und B sowie die zu er rechnenden Größen bedeuten entweder die Anzahl der gleichen absoluten Gewichtseinheiten oder die Gewichtsprozent der analysierten Ausgangssubstanz. Die erste Bestimmungsform A kann dann, aber muß nicht 100% betragen, sondern kann auch mit einem niedrigeren Prozentsatz, etwa durch Trocknen der Ausgangssubstanz oder aus einer komplizierteren Analyse (etwa NaCl, KCl bei Feldspat), herauskommen.

Wenn die zweite Bestimmung auf eine Titration begründet wird, sind die verbrauchten Kubikzentimeter mit b bezeichnet. b muß in diesem Fall auf die erste Bestimmungsform A bezogen werden oder auf die entsprechende Menge der ursprünglichen Ausgangssubstanz (100 g bei prozentualer Berechnung). Praktisch wird sehr oft für die Titration nur ein aliquoter Teil der bei der Analyse vorliegenden Gewichtsmenge in Betracht kommen, und dann sind die verbrauchten Kubikzentimeter vor dem Einsetzen in die Gleichung entsprechend umzuwerten.

<sup>1)</sup> Chemiker-Kalender 1928, Teil I, Seite 17.