

XVII. 2,3-Dimethyl-butanol-(2). Dargestellt aus Isopropyl-magnesium-bromid und Aceton; Sdp. 117—120°. *Kishner* und *Chonin*¹⁾ fanden Sdp. 762 mm 120—121°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Blätter aus Benzol-Petroläther, schmilzt bei 111°.

4,267 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N₂ (19°, 744 mm)
C₁₃H₁₆O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,60%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rotorangefarbige Nadeln aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 137°.

4,220 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N₂ (19°, 744 mm)
C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,71%

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

143. Über die Mikrotitration von hochverdünnten Silbersalzlösungen

von M. Zürcher und Gisela Hoepe.

(30. VIII. 38.)

Die Fällung des Silberions mit Halogenion lässt sich bekanntlich bei elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes auch dann noch gut ausführen, wenn nur eine geringfügige Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zustande kommt. Orientierende Versuche in unserem Laboratorium haben gezeigt, dass bei Verwendung einer Kompensationsschaltung und eines empfindlichen Nullinstrumentes die Silberiontitration, zumal mit Brom- und Jodion, noch in 10⁻⁵-n. Lösung möglich ist.

Über die Einstellung des Gleichgewichts in noch verdünnteren Lösungen scheinen noch nicht viel Erfahrungen gesammelt worden zu sein; insbesondere scheint uns die mikroanalytische Bestimmung noch nicht voll ausgenutzt worden zu sein. Es erschien daher von Interesse, die mikroanalytische Bestimmung des Silberions mit Halogenion unter Anwendung von Mikrobüretten und entsprechend kleinen Elektroden zu prüfen, in der Absicht, noch Bruchteile eines Gamma zu titrieren.

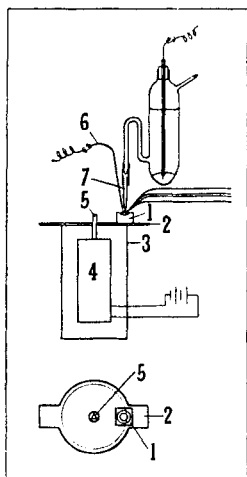


Fig. 1.

Apparatur zur elektrometrischen Titration im Tropfen.

Als Titrationsgefäß wurde ein Plättchen reines Paraffin (1) (Fig. 1) von ca. 1 cm Seitenlänge verwendet, das in der Mitte eine

¹⁾ Ж. 45, 1772 (1913).

Vertiefung von ca. 7 mm Durchmesser trägt, die zur Aufnahme des Tropfens dient. Die Verwendung einer nicht benetzbaren Unterlage bewirkt, dass der Tropfen während der Titration Kugelform beibehält und sich nicht auf der Unterlage ausbreitet, so dass die Bürettenspitze bequem in den Tropfen eingetaucht werden kann.

Die Mischung und Rührung des Tropfens, die für die rasche Einstellung des Gleichgewichts von grundlegender Bedeutung ist, versuchten wir durch intensives Schütteln des Tropfens zu begünstigen. Zu dem Zweck wurde das Paraffinplättchen auf ein Messingblech (2) als Unterlage aufgesetzt, welches lose auf der Hülle (3) des Motors (4) aufliegt. In der zentralen Bohrung des Messingplättchens läuft die 3-kantige Achse (5) eines kleinen 4,5-Voltmotors, wie sie für Trockenrasierapparate verwendet werden, und bewirkt eine horizontale Vibration von Paraffinplättchen und Titrierflüssigkeit.

Als Büretten wurden horizontal liegende Glaskapillaren von 0,4 mm Innendurchmesser verwendet, die auf 50 cm langen Massstäben montiert waren. Sie sind am Ende umgebogen und in eine Kapillare ausgezogen, welche in den Tropfen taucht. Fig. 2 zeigt

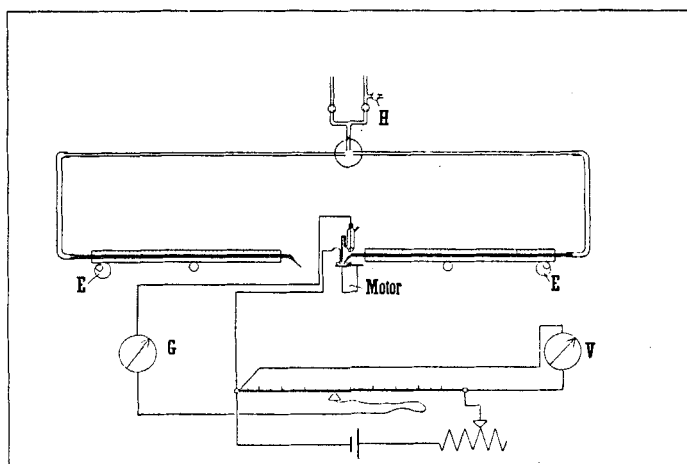


Fig. 2.

die Anordnung von Büretten und Motor. Die Büretten sind in ihrem Mittelpunkt drehbar fixiert, so dass sich ihre Spitzen durch Drehen der Excenterscheiben E scharf auf den Tropfen einstellen lassen. Die Eichung der Büretten, die beide aus der gleichen Kapillare hergestellt wurden, erfolgte durch Auswägen mit Wasser. 1 cm der Bürette fasst 4,55 mm³. Durch Durchpressen eines Quecksilberfadens von ca. 1 cm Länge durch die Kapillare und Messung seiner Länge an verschiedenen Stellen wurde festgestellt, dass der Kapil-

larendurchmesser innerhalb der Ablesegenauigkeit als konstant angenommen werden kann. Das Füllen der Kapillaren erfolgt vermittels Einsaugen durch die Spitze der Kapillaren. Zur Entleerung der Kapillaren hat sich die Verwendung von Druckluft sehr gut bewährt, so dass auf die Verwendung einer Mikrometerschraube mit Quecksilbersperrung verzichtet werden konnte. Durch Öffnen des Entlüftungshahnes H kann der Meniskus der Titrierflüssigkeit an jeder beliebigen Stelle augenblicklich zum Stehen gebracht werden. Die Ablesegenauigkeit der Bürette beträgt 0,2 mm, was einem Volumen von ca. 0,09 mm³ entspricht. Die kapillare Spitze ist so eng gehalten, dass die Bürette in horizontaler Lage nicht von selbst ausläuft. Büretten und Titriergläser mit Motor sind auf einer optischen Bank montiert.

Für die Silberhalogenidtitration wurde als Potentialsonde ein Feinsilberdraht (6) (Fig. 1), der am Ende zu einer feinen Spitze verjüngt war, in den Tropfen eingeführt. Um scharfe Kurven zu bekommen, erwies es sich als notwendig, die Silberspitze bei jedem Versuch zu erneuern. Als Vergleichselektrode diente ein gewöhnliches Halbelement, wie sie für Kalomelektroden verwendet werden. Der elektrolytische Heber (7) (Fig. 1) wurde auf den Schnabel der Vergleichselektrode aufgesetzt und bestand aus einer kapillaren Spitze, welche mit einer Lösung von 2% Agar in 5-proz. Natriumsulfatlösung vollgesaugt wurde. Der erstarrte Agar lässt keine Flüssigkeit aus der Vergleichselektrode in den Tropfen auslaufen, und weist genügend Leitfähigkeit auf, um die Potentialablesung zu ermöglichen. Die Potentialablesung erfolgte in der üblichen Weise durch Kompensation mit einer *Wheatstone*'schen Brückenschaltung, wobei eine Brücke von 1 m Länge verwendet wurde, über welche eine Spannung von 0,5 oder 1 Volt gelegt wurde (gemessen mit einem Präzisionsvoltmeter V, Fig. 2). Als Nullinstrument diente ein *Zeiss*'sches Schleifengalvanometer G. Um zu vermeiden, dass bei den Silberhalogenidtitrationen das Potential der gesamten Kette im Verlaufe der Titration den Wert Null erreichte, füllten wir die Vergleichselektrode mit 0,05-n. Mercuronitratlösung.

Zur Ausführung einer Bestimmung wurde aus der einen Bürette mittels Druckluft ein Tropfen einer schwach sauren (ca. 0,01-n. in bezug auf HNO₃) Silbernitratlösung auf das Paraffinplättchen gebracht und hierauf aus der andern Bürette unter fortwährendem Schütteln mit Alkalihalogenid von derselben Konzentration titriert. Nach jedem Zusatz wurde die Bürettenspitze aus dem Tropfen herausgehoben und abgewartet, bis sich das Potential konstant hielt. Die Dauer einer Titration betrug ca. 20 Minuten. Fig. 3 zeigt einige Beispiele von Titrationskurven, die in der beschriebenen Weise erhalten wurden.

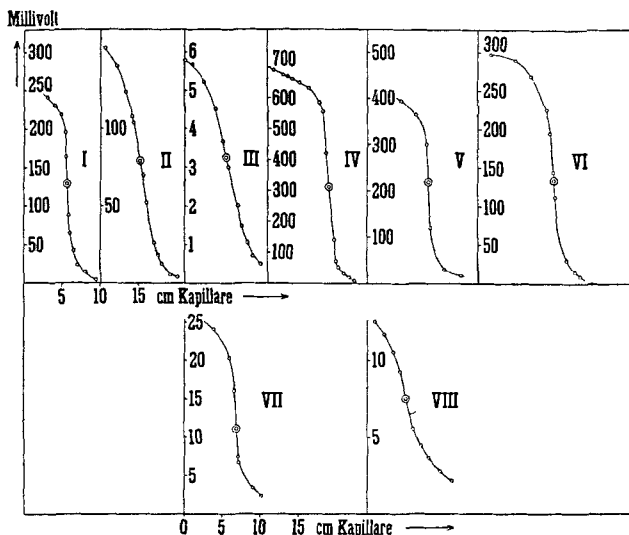


Fig. 3.

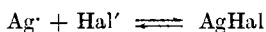
Kurve	Normalität Silbernitratlösung am Anfang	Angewandt:		Titriert mit
		cm ³ AgNO ₃	= γ Ag'	
I	10 ⁻²	0,0455	49	NaCl 10 ⁻² -n.
II	10 ⁻³	0,0409	4,42	NaCl 10 ⁻³ -n.
III	10 ⁻⁴	0,0346	0,392	NaCl 10 ⁻⁴ -n.
IV	10 ⁻²	0,0364	39,2	KJ 10 ⁻² -n.
V	10 ⁻³	0,0386	4,16	KJ 10 ⁻³ -n.
VI	10 ⁻⁴	0,0455	0,49	KJ 10 ⁻⁴ -n.
VII	10 ⁻⁶	0,0455	0,049	KJ 10 ⁻⁵ -n.
VIII	10 ⁻⁸	0,0455	0,0049	KJ 10 ⁻⁶ -n.

Zur Kontrolle der Kurven wurde für die Fälle der grössten Verdünnungen aus den Titrationskurven das Löslichkeitsprodukt des entstehenden Silberhalogenids ausgerechnet nach folgendem Schema: Ist der Potentialsprung vom Beginn der Kurve bis zum Wendepunkt = ϵ , so wird für die Werte $\epsilon/2$, $\epsilon/3$, $\epsilon/4$ der zugehörige Verbrauch des Fällungsmittels aus der Kurve abgelesen; daraus ergibt sich die Konzentration der Silberionen für die Punkte: $\epsilon/2$, $\epsilon/3$, $\epsilon/4$. Aus der Anfangskonzentration und einer weiteren Konzentration im Verlauf der Titration lässt sich nach der *Nernst*'schen Formel die Konzentration der Silberionen am Wendepunkt berechnen, die zugleich die Wurzel aus dem Löslichkeitsprodukt L darstellt. Die folgende Tabelle gibt die auf diese Art für \sqrt{L} gefundenen Werte:

	Normalität der Silberionen am Anfang	\sqrt{L} berechnet aus ε und:		
		$\varepsilon/2$	$\varepsilon/3$	$\varepsilon/4$
$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L_{\text{AgJ}}}$	10^{-6}	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,05 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$
	10^{-5}	$2,7 \times 10^{-8}$		
$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L_{\text{AgCl}}}$	$0,9 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-5}$

Die Abweichung von den in der Literatur angegebenen Werten: $\sqrt{L_{\text{AgJ}}} = 10 \times 10^{-8}$; $\sqrt{L_{\text{AgCl}}} = 1,22 \times 10^{-5}$ rührt zum Teil davon her, dass das Gleichgewicht während der Titration sich noch nicht vollständig eingestellt hat. Der Einfluss, den die Grösse der entstehenden Teilchen ausübt, muss noch näher studiert werden.

Die obigen Zahlen zeigen, dass auch bei den Titrationen in den höchst verdünnten Lösungen, bei denen eine Trübung von Auge nicht zu erkennen war, die Ionenreaktion



bis ganz ans Gleichgewicht reagiert hat.

Für diese Untersuchung konnte die Versuchsordnung, die mit Herrn A. *Schidlowsky* für acidimetrische Titrationen entwickelt wurde, nach einigen Verbesserungen verwendet werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass Silberion noch in Mengen von einigen Tausendstel Gamma elektrometrisch mit gleich konzentrierter Kaliumjodidlösung auf wenige Prozent genau titriert werden kann.

Dem Vorsteher des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. W. D. *Treadwell*, möchten wir an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zur obigen Studie, die noch auf weitere Titrationsbeispiele ausgedehnt werden soll.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

144. Chemische Kampfstoffe X.

Theoretische Grundlagen zur Interpretation der Molekularstruktur auf Grund des Dipolmoments

von H. Mohler und C. T. Zahn.

(30. VIII. 38.)

Bevor wir auf die spezielle Diskussion der gemessenen, in den vorhergehenden Arbeiten mitgeteilten Dipolmomente¹⁾ eintreten, besprechen wir zunächst die theoretischen Grundlagen zu diesen

¹⁾ IX. Mitteilg., Helv. 21, 789 (1938).