

96. Zur Kenntnis der Folgetitration der Halogenide mit Silberion

von H. Kubli, H. Hepenstrick und W. D. Treadwell.

(28. XII. 48.)

Die separate Fällung der Halogenide J' , Br' und Cl' mit Silberion erfolgt bei intensiver Rührung derart, dass sich das Potential einer Silbersonde im Verlauf einer langsam geführten Titration ständig zum endgültigen Gleichgewicht einstellt.

Bei der Titration eines Gemisches der Halogenide kommen dagegen Verzögerungen in der Potentialeinstellung vor, offenbar bedingt durch Mischkrystallbildung, die im Bereich der Übergänge von einer Stufe zur andern in gesteigertem Umfange auftreten und zu sekundären Zustandsänderungen des heterogenen Bodenkörpers Anlass geben können. Der Potentialverlauf erweist sich daher in diesem Falle in empfindlicher Weise von der Fällungsgeschwindigkeit abhängig. Es ist jedoch nicht leicht, die Mischkrystallbildung von einer nur zufälligen Mitfällung bei der Titration, bedingt durch lokalen Überschuss von Silberion an der Eintropfstelle, zu unterscheiden.

Wird jedoch die Folgetitration bei intensiver Rührung durchgeführt, so lassen sich reproduzierbare Potentiale der Silbersonde im Verlaufe einer Titration registrieren, welche zeigen, dass eine stabile, schwerst lösliche Form des Niederschlages unmittelbar, oder dann jedenfalls sehr rasch aus den primären Fällungsprodukten gebildet wird¹).

Die absoluten Minima der freien Energie können sich indessen im Verlauf einer Titration, auch mit hochverdünnten Lösungen, nicht vollständig einstellen, wegen der zu langsam verlaufenden Rekrystallisation.

Aus dem Abstand der Sondenpotentiale einer Folgetitration von den entsprechenden Werten bei der Einzelfällung der Halogenide ergibt sich ein Mass für die, längs der Abszisse (Zusatz des Silberions) veränderlichen Bildungsenergien der Mischkrystalle. Auf die Kinetik ihrer Bildung lassen sich daraus interessante Schlüsse ziehen.

Es schien uns daher von Interesse, die Folgetitration der Halogenide mit Silberion bei konstanter Fällungsgeschwindigkeit näher zu untersuchen, um einen Einblick in die Verhältnisse der Mischkrystallbildung während der Fällung zu gewinnen. Da die Misch-

¹) Siehe hierzu *E. Müller und Lauterbach*, *Z. anorg. Ch.* **121**, 178 (1922); *Spacu*, *Z. anal. Ch.* **100**, 397 (1935); Die Mikrotitration bei *G. Hoepe*, *Diss. E.T.H.* (1940), S. 23; dazu *M. Zürcher und G. Hoepe*, *Helv.* **11**, 1272 (1938).

krystallbildung durch Erhöhung des Dispersitätsgrades der auftretenden Fällungen begünstigt wird, wurde bei gleichartigem zeitlichem Verlauf der Fällungen der Einfluss von Schutzkolloiden untersucht.

Zu dem Zweck musste eine Ausführung der Titration entwickelt werden, bei welcher die Silberlösung kontinuierlich zugeführt wird, während das Potential der Silbersonde ohne Strombelastung registriert wird. Eine empfindliche Apparatur hierzu ist in unserem Laboratorium von *H. Kubli* entwickelt worden, die im folgenden kurz beschrieben werden soll.

Die Apparatur:

Zur Ausführung von Titrationsen, bei denen die Zugabe der Titerflüssigkeit und die Registrierung der Sondenpotentiale möglichst gleichmässig und synchron erfolgt, wurde folgende Einrichtung getroffen: Als Titrationsgefäss diente ein 400 cm³ Pyrexbecher, in welchen die Titrationsflüssigkeit gleichförmig gerührt wurde. In die Titrationslösung tauchte eine 0,5 mm weite Kapillare, deren anderes Ende an eine medizinische Injektions-spritze von 10 cm³ angekittet war. Der Stempel der Spritze wurde über eine Gewindestange mit einem umsteuerbaren Synchronmotor angetrieben, so dass die Spritze nach Bedarf durch die Bewegung des Motors aus dem Vorratsgefäss gefüllt oder in den Titrierbecher entleert werden konnte.

Zur Potentialmessung wurde folgende Kette verwendet:



Um polarisationsfreie Sondenpotentiale auch bei schnellverlaufenden Titrationsen zu erhalten, wurde die Kette mit Hilfe eines Röhrenpotentiometers eigener Konstruktion gemessen, das bei einem Eigenverbrauch von maximal $5 \cdot 10^{-13}$ Amp. die resultierenden Spannungen auf ein Drehspulinstrument von $25 \cdot 10^{-6}$ Amp. Messbereich übertrug. In Serie mit diesem Instrument war ein Widerstand von variabler Grösse geschaltet, an welchem durch den Anodenstrom der Ausgangsröhre, je nach der Eingangsspannung, ein entsprechender Spannungsabfall erzeugt wurde. An die Enden dieses Widerstandes war über ein selbst gebautes Adaptionsgerät ein elektronischer Potentialschreiber (Messbereich 0 bis 10 mV) angeschlossen.

Das Adaptionsgerät erlaubte, die Empfindlichkeit des Schreibers in weiten Grenzen zu verändern. So konnte der maximale Endausschlag für eine Spannung der Kette von 20 bis 2000 mV eingestellt und der Nullpunkt des Schreibers auf einen beliebigen Punkt der Skala verlegt werden, ohne Veränderung der Stromspannungsverhältnisse an der Kette oder am Vorverstärker. Die Einstellzeit des Schreibers betrug 4,5 Sekunden für die maximale Schreibbreite von 280 mm.

Da der Papiertransport des Schreibers, wie auch die Betätigung der Titrations-spritze durch Synchronmotoren am gleichen Netz bewirkt wurde, war eine sehr vollständige Übereinstimmung in der Reagenszugabe und der Potentialregistrierung gewährleistet.

Es wurde ein Papiertransport von 40 mm/Minute gewählt, so dass der Einfluss von 10 cm³ Reagens in 10 Minuten aufgezeichnet werden konnte, wodurch eine Kurve mit 400 mm auf der Volumenachse und 280 mm auf der Potentialachse erhalten wurde. 1 Skalenteil dieser 200-zähligen Achse entsprach 3 mV, so dass noch Änderungen von 0,5 mV gut erkennbar waren.

Nach Einschaltung der Röhrengeräte konnte eine Titration im gewünschten Zeitpunkt durch Betätigung eines Schalters zum vollkommen automatischen Ablauf in Gang gesetzt werden.

Experimentelles.

Zur Ausführung der Folgetitrationen haben wir 10^{-3} -n. Lösungen von KJ, KBr und KCl verwendet. Äquimolekulare Gemische davon wurden mit Salpetersäure auf $p_H = 2,3$ angesäuert und bei 19°C ($\pm 0,5^\circ$) mit $0,1$ -n. AgNO_3 in den weiter unten angegebenen Geschwindigkeiten titriert.

Um, zumal bei den Folgetitrationen, zu Sondenpotentialen zu gelangen, die über ein 100-faches der Zeitdauer der Titration konstant waren, musste der Zufluss des Reagens mit häufigen Unterbrechungen durchgeführt und zur Einstellung der Potentiale bis zu 70 Minuten gewartet werden. Diese lange Einstellzeit ist durch die Trägheit bedingt, mit der sich das Gleichgewicht der Silberionen an den Niederschlägen einstellt, während die Silbersonde die mit ihr in Berührung kommende Konzentration der Silberionen ohne merkbare Verzögerung anzeigt. Wie zu erwarten war, erfolgte die Einstellung stationärer Potentiale in den einheitlichen Silberhalogenidfällungen viel schneller als in den Folgetitrationen.

Zur Veranschaulichung des Zeiteffektes haben wir aus der grossen Zahl der ausgeführten Versuche die in je 9 Minuten durchgeführten Fällungen herausgegriffen und den entsprechenden langsamen Titrationen gegenübergestellt. Dabei wurde der Einfluss eines Zusatzes von gereinigten Gelatinen geprüft, die uns Herr Prof. *J. Eggert* vom Photographischen Institut der E.T.H. in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hat.

Den Halogengehalt der Gelatinen haben wir durch elektrometrische Titration mit Silberion bestimmt¹⁾. Es wurden verwendet:

1. Gelatine „Winterthur“ mit einem Chlorionengehalt von $0,475 \text{ Gew.}\%_{00} = 0,0135 \text{ mÄq. Cl/g Gelatine}$.
2. Photogelatine Nr. 3 mit Hemmkörpern, ohne Reifekörper, mit einem Chlorionengehalt von $4,8 \text{ Gew.}\%_{00} = 0,136 \text{ mÄq. Cl/g Gelatine}$.

Den beiden Gelatinelösungen wurde, um ein Bakterienwachstum zu verhindern, je ein Körnchen Thymol zugesetzt und ihre Viskosität in den später zur Verwendung kommenden Konzentrationen mit einem *Höppler*-Viskosimeter bei $20^\circ \text{C} \pm 0,06^\circ$ bestimmt.

Tabelle I enthält die p_{Ag} -Werte, welche von uns bei der Titration von 10^{-3} -m. KJ, resp. KBr, resp. KCl mit $0,1$ -m. AgNO_3 beobachtet worden sind. Zum Vergleich sind p_{Ag} -Werte beigefügt, welche aus den bei *W. M. Latimer*²⁾ zitierten Löslichkeitsprodukten der Silberhalogenide:

$$L_{\text{AgJ}} = 10^{-16,08}; L_{\text{AgBr}} = 10^{-12,48}; L_{\text{AgCl}} = 10^{-9,76}$$

berechnet wurden.

Tabelle II enthält die Resultate argentometrischer Titrationen von binären und tertiären Gemischen der Halogenide in 10^{-3} -m. Konzentration, bei Verwendung von rein wässriger und gelatinehaltiger Lösung.

Um den Einfluss des zeitlichen Verlaufes der Titration auf die Natur der entstehenden Fällung zum Ausdruck zu bringen, ist leider eine sehr feinstufige Darstellung der Titrationskurven erforderlich. Tabelle III enthält die Zahlenwerte, mit denen die Kurven in Fig. 1 und 2 gezeichnet worden sind.

¹⁾ Vgl. hierzu *W. D. Treadwell, S. Janett und M. Blumenthal*, *Helv.* **6**, 513 (1923).

²⁾ *W. M. Latimer*, *Oxydation Potentials* S. 177 (1938).

Tabelle I.

Titrationen der einzelnen Halogenide bei 10^{-3} -m. Anfangskonzentration und Vergleich mit berechneten p_{Ag} -Werten.

| | 10^{-3} Äq. Ag' | p_{Ag} ber. | p_{Ag} gef. |
|-----|-------------------|---------------|---------------|
| J' | 0 | — | 13,04 |
| | 0,01 | 13,07 | — |
| | 0,25 | 12,94 | 12,90 |
| | 0,50 | 12,77 | 12,71 |
| | 0,75 | 12,47 | 12,40 |
| | 1,0 | 8,04 | 8,04*) |
| Br' | 0 | — | 9,48 |
| | 0,01 | 9,48 | — |
| | 0,25 | 9,36 | 9,36 |
| | 0,50 | 9,18 | 9,18 |
| | 0,75 | 8,88 | 8,87 |
| | 1,0 | 6,24 | 6,24*) |
| Cl' | 0 | — | 6,76 |
| | 0,01 | 6,77 | — |
| | 0,25 | 6,65 | 6,62 |
| | 0,50 | 6,47 | 6,43 |
| | 0,75 | 6,17 | 6,13 |
| | 0,99 | (4,78) | (4,78)**) |

*) Gesetzt auf Grund der Daten von *Latimer*, l. c., über die Löslichkeit der Halogensilbersalze.

***) Extrapolierter Punkt auf Grund der Daten bei *Latimer*.

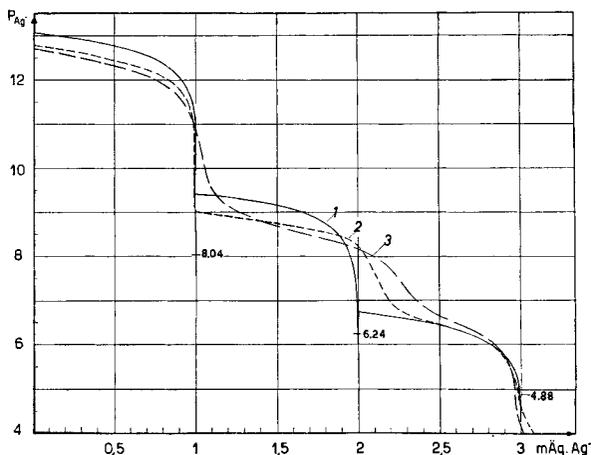


Fig. 1.

Titrationen von 10^{-3} -m. KJ + 10^{-3} -m. KBr + 10^{-3} -m. KCl mit 10^{-1} -m. $AgNO_3$ in rein wässriger Lösung.

Kurve 1: Berechnete p_{Ag} -Werte für die Einzelfällungen.

Kurve 2: p_{Ag} -Werte bei Abwartung stabiler Endpotentiale nach jedem Reagenszusatz.

Kurve 3: Titration bei stetigem Reagenszufluss (3 mÄq. in 9 Min.).

Tabelle II.
Automatische Titrationen von KJ, KBr und KCl in wässriger und gelatinehaltiger Lösung.

| Vorlage | | Gefundener Titrationsabschnitt in Molprozenten des Sollwertes | | | Summe | Bemerkungen |
|------------------|------------------|---|---------|----------|-------|---|
| n-(J') | n-(Br') | n-(Cl') | „Jodid“ | „Bromid“ | | |
| — | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | — | 124,0 | 75,5 | In Wasser |
| 10 ⁻³ | — | 10 ⁻³ | 102,2 | — | 95,5 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | — | 116,2 | 83,7 | — | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 102,5 | 122,0 | 69,7 | (Kurve 3, Fig. 1) |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 105,5 | 122,5 | 66,3 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 107,3 | 124,2 | 65,5 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 105,1 | 122,8 | 67,2 | „ |
| 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁴ | 114,6 | 93,2 | — | Kein Sprung für Bromid |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 99,5 | 115,7 | 77,9 | In 0,05-proz. Gelatine „3“ ¹⁾ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 105,7 | 117,3 | 76,0 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 102,3 | 116,5 | 76,9 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 99,1 | 119,0 | 72,7 | In 0,05-proz. Gelatine „Winterthur“ ²⁾ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 98,5 | 118,4 | 73,8 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 98,2 | 117,8 | 74,9 | „ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 96,1 | 116,3 | 80,2 | In 0,5-proz. Gelatine „Winterthur“ ³⁾ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 99,0 | 111,0 | 87,7 | (Kurve 4, Fig. 2) |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 100,6 | 110,9 | 87,1 | In Wasser (Kurve 2, Fig. 1) |
| 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 100,6 | 115,0 | 83,0 | „ |

Absolute Zähigkeit in Centipoisen (gemessen im Höppler-Viskosimeter, bei exzentrischem Kugelfall): $\eta_{20,0^\circ C} = F_x(S_K - S_f)K$, wobei $F_x =$ Fallzeit in sec., $S_K =$ spez. Gew. der Kugel, $S_f =$ spez. Gew. der untersuchten Flüssigkeit und $K =$ Kugelkonstante sind.

1) $\eta = 1,225$ (20,0° C); 2) $\eta = 1,571$ (20,0° C); 3) $\eta = 4,310$ (20,0° C).

Tabelle III.
Zahlenwerte für die Figuren 1 und 2.

| Zusatz Ag· 10 ⁻³ Äq. | P _{Ag} | | | |
|------------------------------------|--------------------------|--|--|--|
| | 1. berech- nete Kurve | 2. langsame Titration in H ₂ O | 3. schnelle Titration in H ₂ O | 4. schnelle Titra- tion in Gelatine |
| 0 | (13,07) | 12,77 | 12,70 | 12,47 |
| 0,1 | 13,03 | 12,73 | 12,64 | 12,41 |
| 0,2 | 12,97 | 12,68 | 12,57 | 12,34 |
| 0,3 | 12,93 | 12,62 | 12,50 | 12,275 |
| 0,4 | 12,86 | 12,53 | 12,42 | 12,20 |
| 0,5 | 12,77 | 12,44 | 12,33 | 12,10 |
| 0,6 | 12,68 | 12,35 | 12,22 | 12,00 |
| 0,7 | 12,56 | 12,23 | 12,09 | 11,89 |
| 0,8 | 12,37 | 12,08 | 11,90 | 11,70 |
| 0,9 | 12,07 | 11,79 | 11,61 | 11,35 |
| 0,95 | 11,78 | 11,51 | 11,33 | 11,035 |
| 0,98 | 11,37 | 11,18 | 11,10 | 10,70 |
| 0,99 | 11,07 | 9,11 | 11,00 | 10,57 |
| 0,999 | 10,07 | 9,05 | 10,91 | 10,50 |
| 1,00 | (8,04) | 9,04 | 10,90 | 10,49 |
| 1,10 | 9,48 | 8,97 | 9,53 | 9,89 |
| 1,20 | 9,39 | 8,92 | 9,16 | 9,66 |
| 1,30 | 9,33 | 8,87 | 8,96 | 9,48 |
| 1,40 | 9,26 | 8,83 | 8,82 | 9,33 |
| 1,50 | 9,18 | 8,76 | 8,70 | 9,21 |
| 1,60 | 9,08 | 8,70 | 8,58 | 9,10 |
| 1,70 | 8,96 | 8,63 | 8,49 | 8,98 |
| 1,80 | 8,79 | 8,55 | 8,40 | 8,86 |
| 1,90 | 8,48 | 8,46 | 8,30 | 8,73 |
| 1,95 | 8,18 | 8,39 | 8,23 | 8,65 |
| 1,99 | 7,48 | 8,28 | 8,18 | 8,575 |
| 2,00 | (6,24) | 8,25 | 8,17 | 8,55 |
| 2,10 | 6,72 | 7,64 | 8,02 | 8,23 |
| 2,20 | 6,68 | 6,96 | 7,81 | 7,86 |
| 2,30 | 6,62 | 6,69 | 7,23 | 7,54 |
| 2,40 | 6,56 | 6,57 | 6,87 | 7,285 |
| 2,50 | 6,47 | 6,47 | 6,65 | 7,08 |
| 2,60 | 6,38 | 6,38 | 6,48 | 6,89 |
| 2,70 | 6,25 | 6,24 | 6,33 | 6,66 |
| 2,80 | 6,07 | 6,03 | 6,12 | 6,36 |
| 2,90 | 5,78 | 5,68 | 5,75 | 5,96 |
| 2,925 | 5,65 | 5,54 | 5,58 | 5,81 |
| 2,95 | 5,47 | 5,36 | 5,25 | 5,63 |
| 2,975 | 5,17 | 5,05 | 4,40 | 5,36 |
| 2,99 | (4,78) | 4,75 | 4,21 | 5,19 |
| 3,00 | nicht berechenbar | 4,62 | 4,10 | 5,05 |
| 3,025 | | — | — | 4,77 |
| 3,05 | | — | — | 4,50 |

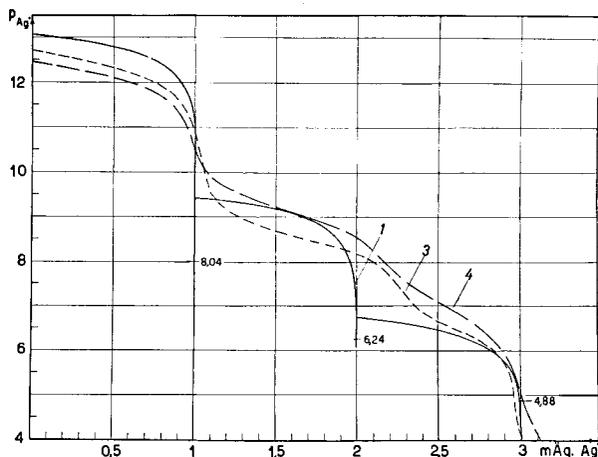


Fig. 2.

Titrationen von 10^{-3} -m. KJ + 10^{-3} -m. KBr + 10^{-3} -m. KCl mit 10^{-1} -m. AgNO_3 in rein wässriger Lösung und bei Zusatz von Gelatine.

Kurve 1: Berechnete p_{Ag} — Werte für die Einzelfällungen in rein wässriger Lösung.

Kurve 3: Titration bei stetigem Reagenszufluss (3 mÄq. in 9 Min.).

Kurve 4: Zusatz von 0,5% Gelatine (Winterthur) und Titration bei stetigem Reagenszufluss (3 mÄq. in 9 Min.).

Diskussion der Einzelfällungen.

Bei der Titration der einzelnen Halogenide erfolgte die Einstellung stationärer Potentialwerte sehr rasch, meist innerhalb weniger Sekunden, im Gegensatz zu den starken Verzögerungen der Potentialeinstellung, die bei der Titration der Gemische angetroffen wurde. Wie aus dem Vergleich der Daten von Tabelle I zu ersehen ist, wurde eine praktisch vollständige Übereinstimmung mit den berechneten Werten erzielt.

Bei 20°C ist für Silberjodid der Äquivalenzpunkt bei $p_{\text{Ag}} = 8,04$, für Silberbromid bei $p_{\text{Ag}} = 6,24$ und für Silberchlorid bei $p_{\text{Ag}} = 4,88$ erreicht.

Zwischen der Fällung von AgJ und AgBr besteht somit theoretisch ein Abstand von $1,80 p_{\text{Ag}}$; zwischen der Fällung von AgBr und AgCl ein solcher von $1,36 p_{\text{Ag}}$.

Ohne Mischkrystallbildung sollte daher bei den Konzentrationsverhältnissen von Tabelle I die Fällung des Silberjodids bis auf 1 Promille, entspr. $p_{\text{Ag}} = 10,07$, ohne Mitfällung von Bromion möglich sein. In analoger Weise sollte eine Fällung des Bromions bis auf 5 Promille, entspr. $p_{\text{Ag}} = 6,77$, bei einer Mitfällung von nur 1 Prozent der Chlorionen möglich sein.

Tabelle II zeigt nun aber, wie weit die Trennungsmöglichkeiten durch die eintretende Mischkrystallbildung vermindert werden.

Diskussion der Folgetitration ohne Gelatinezusatz.

a) Fällung des Silberjodids: Zwischen der berechneten Kurve 1 (Gleichgewichtswerte) und der langsamen Fällung aus dem Gemisch der drei Halogenide (Kurve 2) besteht während des grössten Teils der Titration ein Abstand von ungefähr 0,3 p_{Ag} -Einheiten. Am Schluss der Fällung geht die beobachtete Kurve asymptotisch in die berechnete Kurve über und folgt ihr bis $p_{Ag} = 9$.

Die Kurve 3 der stetigen Fällung folgt der Kurve 2 fast bis zum Endpunkt mit einer kleinen Verschiebung von etwa 0,17 p_{Ag} nach der positiven Seite. Bei $p_{Ag} = 11$ wird dann aber Kurve 2 geschnitten, und der Abfall zu positiveren p_{Ag} -Werten erfolgt nun im Bromidgebiet mit erheblicher Verzögerung, offenbar infolge von Mischkrystallbildung mit AgJ .

Wir vermuten, dass die erhöhte Löslichkeit, welche hier der Silberjodidniederschlag fast durch den ganzen Verlauf seiner Fällung aufweist, durch die erhöhte Dispersität bedingt ist, welche zum mindesten ein Teil desselben aufweist. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Bromion während der Fällung wird die Bildung von Niederschlägen mit erhöhter Dispersität begünstigt.

Als Mass für die erhöhte Löslichkeit diene *W. Ostwald*¹⁾ die grössere Oberflächenenergie des feindispersen Niederschlages. Es kann hier nach *L. F. Knapp*²⁾ die Energie der elektrischen Doppelschicht durch die oberflächlich adsorbierten Ionen als wesentlicher Faktor hinzukommen. Für Überschlagsrechnungen empfiehlt es sich, einem Vorschlag von *L. Harbury*³⁾ folgend, diese Effekte durch die Annahme einer fiktiven Oberflächenspannung zusammenzufassen.

Nach den Untersuchungen von *J. M. Kolthoff* und Mitarbeitern⁴⁾ altern frisch gefällte Silberhalogenide rasch, und zwar in Gegenwart von überschüssigem Halogenion rascher als mit überschüssigem Silberion, was die Autoren durch die Annahme der Bildung von $[AgHal_2]'$ in der Lösung erklären.

Im allgemeinen dürfte die Alterung von Niederschlägen auf dem Weg über die gelöste Phase erfolgen. Sie kann aber auch durch Platzwechsel im Gitter eintreten, sofern eine merkliche Beweglichkeit der Gitterionen besteht, was für Silberhalogenide schon bei wenig erhöhter Temperatur zutrifft.

Bei unseren Fällungen der Silberhalogenide, welche mit genau konstantem Zufluss des Silbernitrates aus hochverdünnter Lösung bewerkstelligt wurde, erfolgte der Übergang der instabilen Primär-

¹⁾ *W. Ostwald*, Z. physikal. Ch. **34**, 503 (1900); ferner *Hulett*, ibid. **37**, 385 (1901); ibid. **47**, 357 (1904) und *W. J. Jones*, ibid. **82**, 448 (1913).

²⁾ Trans. Faraday Soc. **17**, 457 (1922); J. Phys. and Coll. Chem. **52**, 849 (1948) und die weitere, diesbezügliche Literatur daselbst.

³⁾ J. Phys. Ch. **50**, 190 (1946).

⁴⁾ *I. M. Kolthoff* und *H. C. Yutzy*, Am. Soc. **59**, 916, 1215, 1634, 2029 (1937); *A. S. O'Brien*, Diss. Univ. Minnesota (1938); *M. Sedin*, Diss. Univ. Minnesota (1939).

teilchen in stationäre, wenn auch immer noch metastabile Formen (die aber mindestens über das 100-fache der Zeit, welche zu ihrer Fällung gedient hatte, konstant blieben), bei den Einzelfällungen sehr rasch, auf jeden Fall innerhalb weniger Sekunden, bei den Folgetitrationen viel langsamer, aber doch innerhalb des Verlaufes von 1 Stunde.

Beim Übergang der Masse dm von der Oberfläche eines hochdispersen Teilchens vom Radius r zu einem analogen Teilchen, jedoch mit dem grössern Radius r' , wird die Arbeit:

$$dA = \gamma \cdot dO = \frac{k \cdot \gamma}{s} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right) dm \dots \dots \dots (1)$$

gewonnen.

Hierin ist k ein dimensionsloser Faktor, der von der Form der Teilchen abhängt, r der Radius der umschriebenen Kugel der Teilchen und s das spezifische Gewicht derselben. Indem man dO und dm als Funktion von r ausdrückt, überzeugt man sich leicht, dass k für die Kugel und das Tetraeder den Wert 2 annimmt. Für das Oktaeder wird $k = 3,46$.

Die der Oberflächenänderung entsprechende osmotische Arbeit ergibt sich für einen total dissoziierten, binären Elektrolyten zu:

$$dA = \gamma \cdot dO = -\frac{2 RT}{M} \ln \frac{c'}{c} \cdot dm \dots \dots \dots (2)$$

c' bedeutet die Löslichkeit der feindispersen, c diejenige der grobdispersen Form des Niederschlages. M ist das Molekelgewicht des Halogenids. Wenn nun $r'/r = n$ gesetzt wird, so ergibt sich aus (1) und (2) die Beziehung:

$$\gamma \cdot M \cdot \frac{k}{s} \left(\frac{n-1}{n} \right) \cdot \frac{1}{r} = 2 RT \cdot \ln \frac{c'}{c} \dots \dots \dots (3)$$

Wir denken uns nun die feindisperse Form des Silberjodids als oktaedrische Teilchen vom Radius $r = 10^{-6}$ cm und der Oberflächenspannung $\gamma = 300$ Dyn/cm bei Zimmertemperatur. Es ist dann ferner $k = 3,46$; $M = 234,80$ (Mol von AgJ); $s = 5,67$; $T = 298^{\circ}$ K; $R = 8,314 \cdot 10^7$ erg.

Ferner lassen sich am Beginn der Jodidtitration die folgenden Konzentrationswerte ablesen. Hier ist:

- nach Kurve 2 von Fig. 1: $(Ag^+) = c' = 1,70 \cdot 10^{-13}$ -m.
- nach Kurve 1 von Fig. 1: (Ag^+) ber. = $c = 0,85 \cdot 10^{-13}$ -m.
- aus der einfachen Jodid-
- Titration nach Tabelle I: (Ag^+) gef. = $c_1 = 0,912 \cdot 10^{-13}$ -m.

Damit wird: $\ln \frac{c'}{c} = 0,693$ und mit Gl. (3) $n = 5,00$,

bzw. $\ln \frac{c'}{c_1} = 0,624$ und mit Gl. (3) $n = 3,58$.

Löslichkeitsunterschiede im Bereich dieser c -Werte sind zwischen Primärteilchen und der gealterten Form des Niederschlages auch bei andern Salzen öfters beobachtet worden.

Mit der Annahme von noch kleineren Primärteilchen als solchen mit $r \sim 10^{-6}$ cm, würde sich n rasch dem Wert 1 nähern. Bei diesem

Zustand des Niederschlages werden sich aber noch keine konstanten Löslichkeitswerte einstellen, sondern erst nach einer bestimmten polydispersen Umwandlung. Der zur Alterung beitragende Ionen-transport dürfte sich dann vor allem zwischen Teilchen von stark verschiedener Teilchengrösse abspielen, was eben n -Werten, die wesentlich grösser als 1 sind, entsprechen würde.

b) Fällung des Silberbromids: Die p_{Ag} -Kurve der langsamen Fällung, Kurve 2 von Fig. 1, erscheint in ganz ähnlicher Weise wie bei a) nach der positiven Seite verschoben. Die Peptisation des Niederschlages wird hier durch die Anwesenheit der Chloridionen begünstigt. Wie schon erwähnt, erscheint der Anfang der Kurve 3 durch Mischkrystallbildung nach der negativen Seite verschoben. Aus Fig. 1 ist zu ersehen, dass hierdurch Konzentrationsdifferenzen von ca. $1,5 p_{Ag}$ nach der negativen Seite hin überbrückt werden können.

Bei $p_{Ag} = 8,48$, entsprechend dem Zusatz von $1,90 \text{ mÄq. Ag}^+$, schneiden sich die Kurven 1 und 2. Die löslichkeitserhöhende Wirkung der Peptisation wird hier offenbar gerade kompensiert durch die beginnende Mischkrystallbildung mit Silberchlorid. Dabei ist nicht anzunehmen, dass die hier gebildeten Mischkrystalle sofort auch mit der zu Anfang gefällten Phase von praktisch reinem Silberbromid ins Gleichgewicht kommen.

Die Mischkrystallbildung hält nun die Kurven 2 und 3 bis zum Äquivalenzpunkt bei 2 mÄq. Ag^+ , hoch über der theoretischen Kurve 1, so dass hier nur $p_{Ag} = 8,2$ erreicht wird, statt dem Anfangswert der reinen Silberchloridfällung von $p_{Ag} = 6,78$.

c) Die Fällung des Silberchlorids: Im Bereich der Chloridfällung beginnen die Kurven 2 und 3, zufolge von Mischkrystallbildung ca. $1,4 p_{Ag}$ nach der negativen Seite verschoben. Das Optimum dieser Bildungen wird nun weit im Chloridgebiet drin durch flache Wendestellen in den Kurven angezeigt. Der Wendepunkt von Kurve 2 liegt bei $2,14 \text{ mÄq. Ag}^+$ und $p_{Ag} = 7,78$; derjenige von Kurve 3 bei $2,25 \text{ mÄq. Ag}^+$ und $p_{Ag} = 7,70$. Dieser Wendepunkt scheint durch seinen p_{Ag} -Wert gut charakterisiert zu sein. Gegenüber der theoretischen Kurve 1 liegt derselbe bei Kurve 2 um $1,08 p_{Ag}$, bei Kurve 3 um $0,95 p_{Ag}$ nach der negativen Seite verschoben.

Wenn man die entsprechende Verdünnungsarbeit überschlagsweise, in roher Näherung, als osmotische Verdünnungsenergie auffasst, so würde der Abszissenwert von Kurve 2 besagen, dass sich die Mischkrystallbildung auf das gesamte Bromid und auf $0,4$ Mole des Jodids erstreckt hat (Verdünnung mit $1,4$ Molen Lösungsmittel). Zu einer entsprechenden Deutung der Lage des Wendepunktes von Kurve 3 würde aber die Ausdehnung der Mischkrystallbildung über das gesamte Bromid und Jodid noch nicht ausreichen.

Da sich aber die Mischkrystall- oder Komplexbildung in der festen Phase wahrscheinlich nur über den reaktionsfähigsten Teil

derselben erstrecken kann, wird man eine besondere, positive Bildungsenergie anzunehmen haben.

Bei der rascheren Titration, gemäss Kurve 3 findet das ausfallende Silberchlorid eine entsprechend grössere Menge reaktionsfähigen Bodenkörpers für die Mischkrystallbildung vor, womit die nach rechts erfolgte Verschiebung des Wendepunktes verständlich wird.

Nach der konstanten Höhe des Wendepunktes zu schliessen, wurde jedoch bei den Fällungen 2 und 3 praktisch derselbe Mischzustand in der festen Phase angestrebt.

Das Silberchlorid zeigt nach Versuchen von *H. Hepenstrick* aus unserem Laboratorium ein Minimum der Löslichkeit bei $(Cl') = 2,24 \cdot 10^{-3}$ -m. mit $(Ag_{total}) = 2,4 \cdot 10^{-5}$ -m. Bei Erhöhung von (Cl') steigt die Löslichkeit des Silberchlorids durch Komplexbildung, während (Ag') sich gemäss dem Löslichkeitsprodukt ändert. Diese Eigenschaft des $AgCl$ und seine dem $AgBr$ sehr ähnlichen atomaren Dimensionen, erleichtern offenbar die Mischkrystallbildung mit dem letztern.

Nach dem Gesagten lässt sich daher die Lage des Wendepunktes am Ende der Bromidfällung nicht zu einer Gehaltsbestimmung an Bromion auswerten, wenn die Lösung zugleich noch Chlorion enthielt.

Von 2,4 mÄq. Ag' an geht die langsame Fällung des $AgCl$ nach Kurve 2 asymptotisch in die theoretische Fällungskurve 1 über. Bei der stetigen Fällung des $AgCl$ nach Kurve 3 erfolgt die Anpassung an die theoretische Kurve 1 etwas später und nicht so vollkommen. Der Wendepunkt am Schluss der Chloridfällung erscheint bei $p_{Ag} = 4,88$. Sein Abszissenwert zeigt die Summe der Halogenide richtig an. In Übereinstimmung mit früheren Angaben der Literatur zeigen die Kurven von Fig. 1, dass nur das Jodion in der argentometrischen Folgetitration der drei Halogenide, ohne spezielle Massnahmen zur Verhinderung von Mischkrystallbildung, richtig titriert werden kann.

Es interessierte uns noch, den Einfluss von Gelatinezusätzen auf die Abgrenzung der Fällungsstufen zu untersuchen. Zu dem Zweck wurden analoge Versuchsreihen mit registrierender Titration, unter Zusätzen von Gelatine ausgeführt, deren Resultate hier noch kurz an Hand von Fig. 2 diskutiert werden sollen.

Diskussion der Folgetitrationen mit Gelatinezusatz.

a) Fällung des Silberjodids: Die Fällung von AgJ wird durch den Zusatz von Gelatine im Sinne einer Erhöhung der Dispersität des Bodenkörpers beeinflusst. Kurve 4 von Fig. 2 erscheint daher gegenüber der Fällung aus der rein wässrigen Lösung um ca. 0,2 p_{Ag} weiter nach der positiven Seite verschoben.

b) Fällung des Silberbromids: Im Vergleich zur Fällung aus der rein wässrigen Lösung reicht nun die Depolarisation, welche die Fällung des $AgBr$ durch Adsorptionerscheinungen und Mischkrystallbildung erfährt, viel weiter ins Bromidgebiet hinein. Kurve 4

ist daher beträchtlich nach der negativen Seite verschoben und verläuft ca. 0,5 p_{Ag} oberhalb der Kurve 3. Es scheint, dass hier die Gelatine merklich an der Adsorption des ausfallenden AgBr beteiligt ist. Bemerkenswert ist dabei der Umstand, dass nach der Mitte der Bromidfällung die Löslichkeitserhöhung durch Peptisation und die Aktivitätsverminderung durch Adsorptionserscheinungen und Mischkrystallbildung einander eben kompensieren, so dass nun die theoretische Fällungskurve 1 tangiert wird. Dadurch unterscheidet sich die AgBr-Fällung in der gelatinehaltigen Lösung in charakteristischer Weise von der vorangegangenen und nachfolgenden Fällung.

Mit nur ganz geringer Richtungsänderung wird sodann bei 2 mÄq. Ag⁺ das Ende der Bromidfällung mit $p_{Ag} = 8,55$, also hoch über dem theoretischen Anfang der Chloridfällung ($p_{Ag} = 6,73$), überschritten. Die Störung der Bromidfällung bewirkt also hier eine Potentialverschiebung nach der unedeln Seite hin, entsprechend 1,82 p_{Ag} .

c) Fällung des Silberchlorids: Interessant ist hier ein Vergleich der Lage der Wendepunkte der Kurven 3 und 4. Der Wendepunkt von Kurve 4 liegt bei 2,17 mÄq. Ag⁺ und $p_{Ag} = 7,90$, während wir für Kurve 3 2,25 mÄq. Ag⁺ und $p_{Ag} = 7,70$ ablesen. In der Gelatinehaltigen Lösung verläuft die Titrationskurve stark verflacht und gegenüber Kurve 3 nach der negativen Seite verschoben. Die Höhe der Wendepunkte unterscheidet sich jedoch nur um 0,2 p_{Ag} .

Tabelle II zeigt indessen, dass die Depolarisation der AgCl-Fällung durch das AgBr in der Gelatinelösung weniger weit reicht („ca. 116% Br“) als in der rein wässrigen Lösung („ca. 122% Br“). Da andererseits eine stärkere Verschiebung nach der negativen Seite als bei Kurve 3 besteht, ist wohl anzunehmen, dass die Adsorption der Gelatine am Bromsilber seine Fähigkeit zum Abfangen des ausfallenden Silberchlorids vermindert. Der Endpunkt der AgCl-Fällung erscheint in der normalen Höhe, bei $p_{Ag} = 4,88$, jedoch merklich verflacht. Sein Abszissenwert zeigt wiederum die Summe der Halogenide richtig an.

Zusammenfassung.

Es wurde die Folgetitration von 10^{-3} -m. KJ + 10^{-3} -m. KBr - 10^{-3} -m. KCl mit 10^{-1} -m. AgNO₃ unter Verwendung einer genau arbeitenden automatischen Potentialregistrierung durchgeführt. Um hierbei den Einfluss des zeitlichen Verlaufes möglichst ungestört beobachten zu können, wurde das Silbernitrat mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung kontinuierlich zugeführt.

Die bei der Folgetitration auftretenden Depolarisationserscheinungen wurden diskutiert.

Dem *Aluminium-Fonds* und der *Robert Gnehm-Stiftung an der E.T.H.* sei hier bestens gedankt für die Gewährung der Mittel zur Anschaffung des automatischen Potentialschreibers.

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