

## Zusammenfassung

Ausgehend von basisch substituierten Hydrazinen wurde nach bekannten Methoden eine Anzahl basisch substituierter Pyridazone hergestellt. Bei der Bereitstellung der Ausgangsmaterialien konnte der bereits bekannten 2-Benzoyl-cyclohexan-1-carbonsäure vom Smp. 139–140° die *cis*-Form zugewiesen werden; das epimere *trans*-Derivat wurde ebenfalls hergestellt.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium  
SANDOZ, Basel

## 269. Ein Beitrag zum Problem der Membranelektrode. II. «Membranvoltametrie» am Beispiel der Sulfatfällungstitation

von P. Bersier, J. Bersier und F. Hügli

(14. VII. 59)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> (weiterhin mit I bezeichnet) berichteten wir über die Ergebnisse der potentiometrischen Fällungstitation von Silberhalogeniden an idealen Porenmembranen. Ein entsprechender, nicht mehr so ausgeprägter Potential-sprung zeigt sich ebenfalls bei der Sulfatfällungstitation<sup>2)</sup> (Fig. 1).

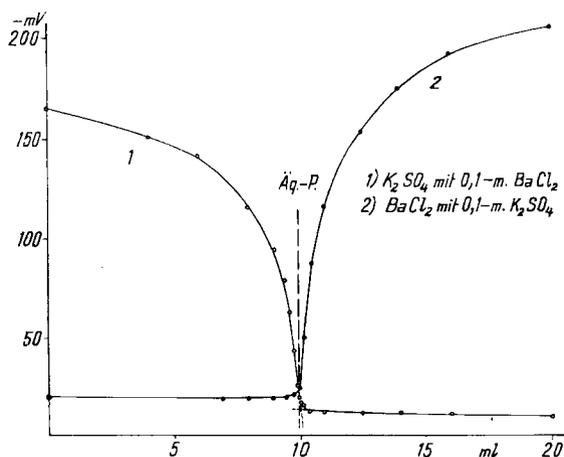


Fig. 1. Fällungstitation von 0,01-m.  $K_2SO_4$  mit 0,1-m.  $BaCl_2$

Kurve 1: Vorlage angesäuert, pH ca. 2,5, Gegenelektrolyt 0,1-m.  $(CH_3COO)_2Ba$

Kurve 2: zeigt eine inverse Titation (0,01-m.  $BaCl_2$  als Vorlage)

<sup>1)</sup> J. BERSIER, P. BERSIER, W. TRUB & F. HÜGLI, *Helv.* **152**, 56 (1959).

<sup>2)</sup> Elektrochemische Sulfatbestimmungen: J. S. PARSONS, *Analyt. Chemistry* **30**, 1262 (1958); U. F. FRANK, *Z. Elektrochem.* **62**, 245 (1958); R. FISCHER & R. F. BABCOCK, *Analyt. Chemistry* **30**, 1732 (1958); A. D. MILLER, *Z. anal. Chem. (URSS)* **11**, 615 (1956); J. L. LINGANE, *Electro-analytical Chemistry*, S. 190, Interscience Publishers 1958; P. HIRSCH-AYALON, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 1065 (1956); F. SPILLNER & U. VOIGT, *Angew. Chem.* **66**, 198 (1955); S. K. SINHA, *J. Indian chem. Soc.* **32**, 35 (1955); R. E. KELLER & R. H. MUNCH, *Analyt. Chemistry* **26**, 1518 (1954); O. A. OHLWEILER, *Analyt. chim. Acta* **9**, 476 (1953); O. I. MILNER, *Analyt. Chemistry* **24**, 1247 (1952); A. S. BUCHANAN & E. J. HEYMANN, *J. Colloid Sci.* **4**, 151 (1949).

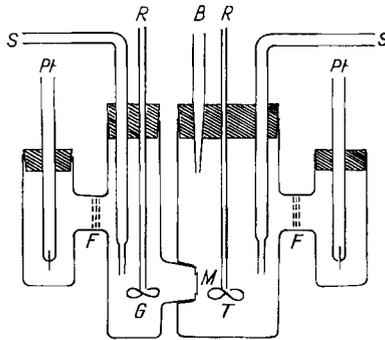


Fig. 2. Apparatur zur voltametrischen Fällungstiteration

- |   |                 |    |                             |
|---|-----------------|----|-----------------------------|
| B | Bürette         | Pt | Platin                      |
| F | Fritte          | R  | Rührer                      |
| G | Gegenelektrolyt | S  | Schlüssel zu Kalomelektrode |
| M | Membran         | T  | zu titrierende Lösung       |

Die Messungen wurden mit einem Coulometer der Firma METROHM AG., Herisau, durchgeführt.

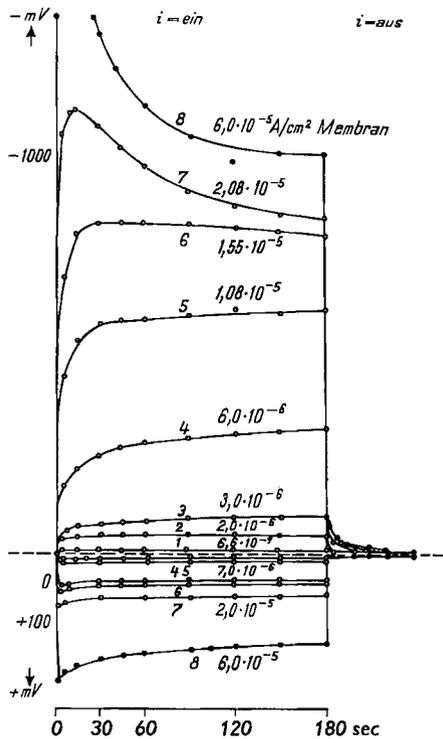


Fig. 3. Zum Gleichrichtereffekt

Vorgelegt 0,01-m.  $K_2SO_4$ , Gegenelektrolyt 0,1-m.  $BaCl_2$ . Die obere Kurvenfolge entsteht, wenn sowohl  $Ba^{2+}$  wie  $SO_4^{2-}$  infolge der angelegten Spannung durch die Membran hindurch wandern müssen. Die untere Kurvenfolge entsteht bei Umpolung. Die Stromstärke ist in Ampère pro  $cm^2$  Membranfläche angegeben

Die apparativen Einrichtungen sind dieselben wie bei I. Auch hier werden die Elektrolytsysteme zu beiden Seiten der Membran so gewählt, dass besondere Ionenverteilungsverhältnisse in den Poren vorliegen.

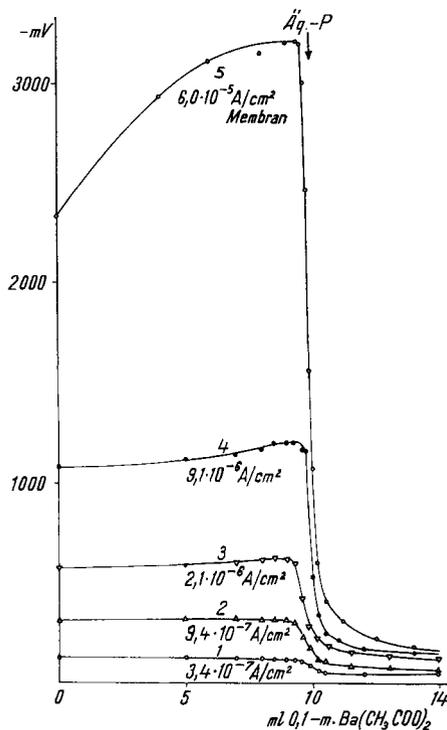


Fig. 4. Membranvoltammetrische Fällungstitration von 0,01-m.  $K_2SO_4$  mit 0,1-m.  $BaCl_2$  bei verschiedenen Stromstärken  
Wartezeit zwischen je zwei Messpunkten: 2 Min.

Auf Grund der Diskussion der PLANCK-NERNST'schen Beziehungen für die Ionen-diffusion erscheint es interessant, bei der Titration den Flussterm durch die Stromstärke vorzugeben, also eine voltammetrische Titration an der Membranelektrode durchzuführen. Für den durch die Membran fließenden Strom gilt  $J \propto \sum \Phi_i$ , wenn  $\Phi_i$  den Fluss der  $i$ ten Ionenart darstellt (Konvektionsterm eingeschlossen).

In Fig. 2 sind die apparativen Einzelheiten festgehalten.

Im Falle der Sulfatfällungstitration an Aluminiumoxydmembranen ergaben die Versuche die in Fig. 3 und 4 aufgeführten, im Hinblick auf die analytischen Anwendungen interessanten Ergebnisse<sup>3)</sup>.

Wird die Stromrichtung so gewählt, dass die an der Fällungstitration beteiligten Ionen infolge des elektrischen Feldes durch die Membran hindurch wandern müssen,

<sup>3)</sup> In den folgenden Arbeiten werden wir über eine neue Methode zur Untersuchung von Membranprozessen, die Membranpolarographie, sowie über weitere Ergebnisse mit Gleichrichter-effekten berichten (erscheinen demnächst).

so entsteht ein charakteristischer Gleichrichtereffekt<sup>4)</sup>. Dieser ist, wie die Auswertung der Messungen ergibt, weniger auf die Verstopfung der Poren durch Niederschlagsbildung als auf eine spezielle Ionenverteilung und damit auf ausserordentliche Leitfähigkeitsverhältnisse in der Membran zurückzuführen ( $R_{\sim} \neq R_{\sim} = R(\omega)$ ). Der Effekt ist für jede Membran verschieden.

Die Ergebnisse dieser Versuche können zur Anzeige des Äquivalenzpunktes herbeigezogen werden. In der Nähe desselben verändert sich die Konzentration des den

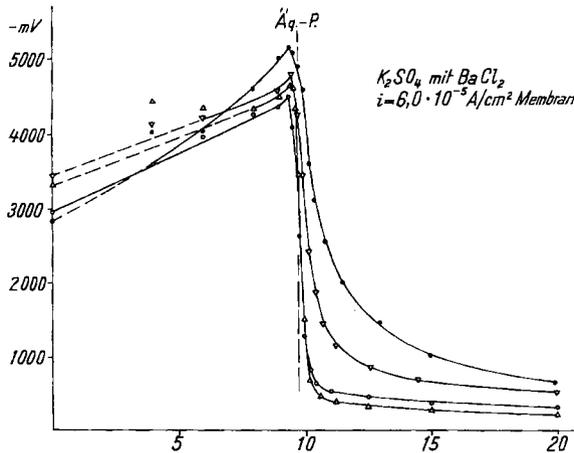


Fig. 5. Titration von 0,01-m.  $K_2SO_4$  mit 0,1-m.  $BaCl_2$  bei immer gleicher konstanter Stromstärke  
Wartezeit zwischen je zwei Messpunkten: 2 Min.

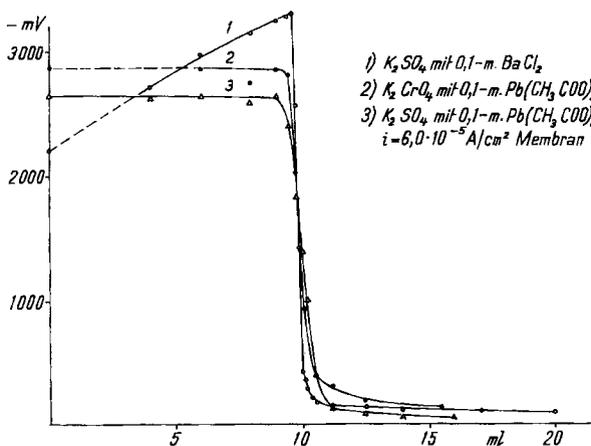


Fig. 6. Anwendung auf verschiedene Fällungstitrations  
Kurve 1: 0,01-m.  $K_2SO_4$  mit 0,1-m.  $BaCl_2$   
Kurve 2: 0,01-m.  $K_2CrO_4$  mit 0,1-m.  $(CH_3COO)_2Pb$   
Kurve 3: 0,01-m.  $K_2SO_4$  mit 0,1-m.  $(CH_3COO)_2Pb$   
Wartezeit wie bei Fig. 5

<sup>4)</sup> Über Gleichrichtereffekte an Membranen siehe z. B.: T. TEORELL, Z. Elektrochem. 55, 460 (1951), sowie R. SCHLÖGL, Z. physik. Chem. 1, 305 (1954).

Widerstand verursachenden Ions sehr stark. Wir erhalten einen ausgezeichneten Sprung in der Membranpotentialanzeige. In den Fig. 5, 6 und 7 sind Beispiele solcher Titrationen festgehalten. Der Fehler in der Gehaltsbestimmung liegt zwischen 0 und 5%. Ein und dieselbe Membran lässt sich zu mehreren Bestimmungen verwenden. Der Widerstand verändert sich von Messung zu Messung etwas. Die Einführung anderer geeigneter Membransysteme wird untersucht.

Die Fig. 5, 6 und 7 halten weitere analytische Anwendungen fest.

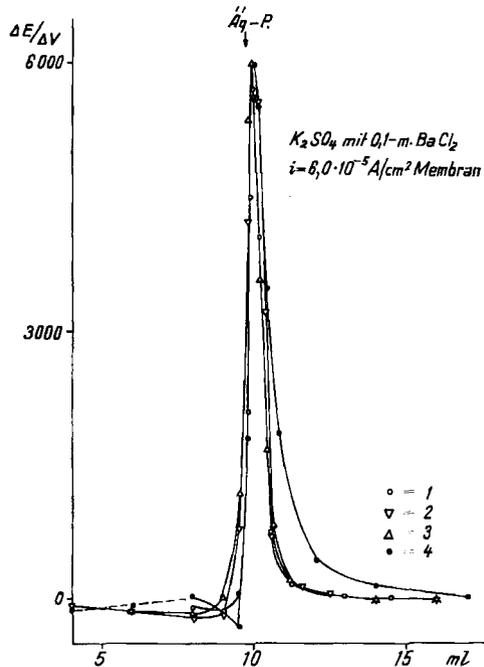


Fig. 7. Einfluss von Fremdelektrolyt

Kurve 1: Vorlage 0,01-m.  $K_2SO_4$ ; Gegenelektrolyt 0,1-m.  $BaCl_2$

Kurve 2: Vorlage 0,01-m.  $K_2SO_4$  + 0,025-m.  $KNO_3$ ; Gegenelektrolyt 0,1-m.  $BaCl_2$  + 0,5-m.  $KNO_3$

Kurve 3: Vorlage 0,01-m.  $K_2SO_4$  + 0,05-m.  $KNO_3$ ; Gegenelektrolyt 0,1-m.  $BaCl_2$  + 1-m.  $KNO_3$

Kurve 4: Gleiche Bedingungen wie Kurve 1, nur nach Durchführung der Messungen 1-3

Ordinate: Potentialänderung pro Volumen zugegebener Masslösung, Wartezeit wie früher

Wir danken dem *Nationalen Forschungsrat* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Unsere bescheidene apparative Ausrüstung konnten wir dank dem grosszügigen Entgegenkommen von Herrn Direktor SUHNER, METROHM AG., Herisau, ergänzen.

### Zusammenfassung

Der Gleichrichtereffekt an stromdurchflossenen Aluminiumoxydmembranen wird für voltametrische Fällungstitrationen ausgewertet.

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie