

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Passivierbare Metalle in bimetallischen Elektrodenpaaren

Von **Leopold Wolf**

Mit 6 Figuren

(Eingegangen am 10. August 1936)

Unter den neueren maßanalytischen Methoden finden die konduktometrischen und die potentiometrischen Verfahren stets breitere Beachtung. Insonderheit auch auf dem Gebiet der technisch-analytischen Praxis und der automatischen chemisch-technischen Betriebskontrolle haben sich diesen elektrochemischen Titrationsmethoden in den letzten Jahren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten erschlossen.

An Stelle des einfachen Farbenindicators der klassischen Maßanalyse tritt bei den konduktometrischen und den potentiometrischen Titrationsen eine mehr oder weniger umfangreiche Anordnung zur Leitfähigkeits- bzw. Potentialmessung, wobei die visuelle Indikation modernerweise durch ein Galvanometer erfolgt. Die Erweiterung der allgemeinen Verwendbarkeit dieser Methoden ist daher nicht zuletzt eine Konstruktionsfrage der entsprechenden Apparaturen: Neben Betriebszuverlässigkeit und Genauigkeit erstrebt man, bei elektrisch relativ einfachstem Aufbau, möglichst handliches und rasches Arbeiten, besonders insofern die Geräte rein analytischen Zwecken dienen sollen.

Während Verfasser in dieser Richtung kürzlich eine einfache neue Methodik der visuellen Konduktometrie beschrieben hat¹⁾, möge hier als Beitrag zur potentiometrischen Maßanalyse ein neuartiges Prinzip der Zusammenstellung und der Wirkungsweise bimetallischer Elektrodenpaare behandelt

¹⁾ L. Wolf, Chem. Fabr. **9**, 46, 139 (1936).

werden, das auf der Verwendung passivierbarer Metalle¹⁾ als Bezugselektroden in diesen Elektrodensystemen beruht und bereits zu einer Reihe leicht zugänglicher und zuverlässiger Elektrodenpaare geführt hat.

Daß ein System zweier metallischer Elektroden in einer Lösung sich auch ohne äußere Polarisation in vielen Fällen quasipolarisiert verhält und die mannigfachsten Potentialschwankungen in Abhängigkeit von den Konzentrationsänderungen im Elektrolyten anzuzeigen vermag, ist seit langem bekannt. Im besonderen verdanken die bimetalischen Elektrodenkombinationen ihren Ursprung²⁾ der Erfahrungstatsache, daß — beim elektrometrischen Verfolg von Redox-Titrationen — im Gegensatz zu der einwandfrei indizierenden Platinelektrode, gewisse andere unangreifbare Metalle, z. B. das Palladium, den Änderungen des Redoxpotentials gegenüber eine auffallende Passivität zeigen, d. h. eine mehr oder minder ausgeprägte Indifferenz. Auf Grund einer derartigen hinlänglichen Reaktions-trägheit im Äquivalenzpunkt vermag ein solches Metall in Verbindung mit einer Platin-Indicatorelektrode als Bezugselektrode zu fungieren: Man gelangt so, im Falle des Palladiums, zu dem bimetalischen Elektrodenpaar Pd/Pt. Die eigentümliche Verzögerung bzw. Bremsung und Unterdrückung der Potential-einstellung an unangreifbaren Metallen vom Verhalten des Palladiums ist auf Grund der Nernstschen Theorie unter Berücksichtigung der bei der Gleichgewichtseinstellung³⁾ an gas-

¹⁾ Fe und Ni sind in bimetalischen Elektrodenpaaren schon benutzt worden, ohne daß jedoch ihr Verhalten in prinzipiellem Zusammenhang mit ihrer Passivierbarkeit erkannt oder eine hierauf gegründete spezielle Anwendungsweise entwickelt worden wäre.

²⁾ Roberts u. Hostetter, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1343 (1919); H. Willard u. F. Fenwick, ebenda **44**, 2504, 2516 (1922); **45**, 84, 623, 645, 715, 928, 933 (1923); van Name u. Fenwick, ebenda **47**, 9, 19 (1925); v. d. Meulen u. Wilcoxon, Journ. Ind. Eng. Chem. **15**, 62 (1923); E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **30**, 420 (1924); Rzymkowski, ebenda **31**, 375 (1925); Holt u. Kahlenberg, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **57**, 361 (1930); Atanasiu u. Velculescu, Ztschr. anal. Chem. **85**, 120 (1931); Überblick: N. H. Furman, Journ. Ind. Eng. Chem., Anal. Edition, **2**, 213 (1930); E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl. (Dresden u. Leipzig 1932) S. 92; W. Hiltner, Ausführung potentiometrischer Maßanalysen (Berlin 1935) S. 39.

³⁾ Bzw. bei den stationären Vorgängen.

beladenen Elektroden obwaltenden Faktoren auch theoretisch mehrfach diskutiert worden, ohne daß bisher genügende Aufklärung erreicht worden ist. Es ist hierbei zu beachten, daß die Potentialverhältnisse an diesen Elektroden in der Regel nur qualitativ reproduzierbar sind, sowohl hinsichtlich der absoluten Potentiallage als auch des Potentialganges. Obzwar dies im allgemeinen bezüglich der analytischen Verwendung solcher Bezugs Elektroden völlig unerheblich ist, unterlaufen aber weiterhin Fälle, daß eine solche Elektrode bald hinlänglich indifferent und brauchbar, bald analog der Platinelektrode plötzlich empfindlich und rasch genug im Äquivalenzpunkt anspricht, das Elektrodenpaar also unvorhergesehen potentiometrisch versagt.

Auf Grund dieser gelegentlichen Unsicherheiten beobachtet man hinsichtlich der praktischen Verwendung bimetallischer Elektrodenpaare ganz allgemein von jeher eine gewisse Zurückhaltung, obwohl sie an sich das denkbar leichtest zugängliche Elektrodenmaterial für potentiometrische Zwecke darstellen. Besonders für das außerordentlich bequeme und rasche „Auf Sprung Titrieren“ mittels Röhrenvoltmeters gestatten die bimetallischen Systeme hinsichtlich Herstellung und Handhabung primitivste drahtförmige Ausführung, vgl. u.) äußerste Beschränkung und Einfachheit.

Es bieten sich für die folgerichtige Auswahl geeigneter Bezugs Elektroden für bimetallische Elektrodenpaare folgende Möglichkeiten:

1. Die Wahl eines unangreifbaren Metalls, dessen Verhalten im vorhergehenden geschildert wurde, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung eines reinen Nernstschen Potentials in fremdioniger Lösung a priori unterbunden ist, und das speziell bei Redox-Reaktionen und Neutralisationen die erforderliche Potentialträglichkeit besitzt.

2. Die Wahl eines angreifbaren Metalls, dessen Nernstsches Potential in Gegenwart seiner Ionen in genügender Weise festgelegt werden kann.

3. Die Wahl typisch passivierbarer Metalle, die durch geeignete Passivierungsmittel (Passivatoren) auch unter weitgehendem Wechsel des Milieus mit Leichtigkeit im passiven Zustand

verankert, bzw. noch während der Titration hinreichend konstanten passiven (edlen) Potentialen zugeführt werden können.

In Ausnützung der Möglichkeiten 2. und 3. wird das Problem der Bezugs Elektroden in bimetalischen Elektrodenpaaren im folgenden unter dem Gesichtspunkt einer willkürlichen, möglichst weitgehenden Potentialenkung bzw. Potentialfixierung dieser Elektroden durch zusätzliche Maßnahmen von seiten des Elektrolyten her betrachtet.

Es handle sich zunächst im Sinne von 2. um unedlere Metalle im allgemeinen [Cu, Zn usw.¹⁾], die gemäß der Nernst'schen Formel einigermaßen konzentrationsrichtig auf ihre Ionen ansprechen. Man macht hier Gebrauch von dem Satz, wonach das Potential dieser Elektroden bei Gegenwart verschiedener Ionenarten wesentlich durch die in genügender Konzentration anwesenden eignen Ionen des Elektrodenmetalls bestimmt wird. Betrachten wir das für argentometrische Titrationen bestens geeignete Elektrodenpaar Cu/Ag, mit der Bezugs elektrode Kupfer, der Indicatorelektrode Silber. Die zu titrierende halogenhaltige Lösung erhält hier einen Zusatz von Kupferion, z. B. in Form von Kupfersulfat oder -nitrat. Das Potential des Kupfers wird hierdurch für den Ablauf der Titration genügend stabilisiert.

Inwieweit sich das Kupferpotential durch die mit der Titration verbundene Konzentrationsabnahme der Kupferionen ändert, läßt sich leicht überschlagen: Bei einem Anfangsvolumen von 100 ccm und einem Reagensverbrauch von 25 ccm wird die am Schluß der Titration vorhandene Konzentration [Cu⁺⁺] gleich $\frac{4}{5}$ der anfänglichen. Dies entspricht allgemein einer Potentialänderung von $\frac{R T}{n F} \cdot \ln \frac{4}{5}$. Im Falle des 2-wertigen Kupfers ergibt sich $\frac{0,058}{2} \cdot \log 0,8 = -2,8$ Millivolt, ein Betrag, der gar nicht ins Gewicht fällt. Normalerweise zeigen die Bezugs elektroden in bimetalischen Elektrodenpaaren einen viel stärkeren Gang.

Eine Störung dadurch, daß durch Silberionen während der Titration auf der Kupferelektrode Silber abgeschieden werden könnte, ist nicht zu befürchten; denn bevor diese bei vorgegebener Kupferionenkonzentration im Sinne der Umsetzung $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{++} + 2 \text{Ag}$ merklich als Silberelektrode reagiert, ist die Indikation längst abgeschlossen.

¹⁾ Auch Chrom im aktiven Zustand, in nicht passivierender Lösung.

Es mag paradox erscheinen, im besonderen die typisch passivierbaren Metalle (Cr, Fe, Ni und viele andere) als geeignete Bezugselektroden in bimetallischen Elektroden verwenden zu wollen. Es handelt sich hierbei um Metalle, die bekanntlich durch eine u. U. außerordentlich leichte Verschieblichkeit ihrer elektrolytischen Potentiale über erhebliche Spannungsintervalle zwischen extrem aktiven (unedlen) und extrem passiven (edlen) Werten charakterisiert sind. Ebenso bekannt ist aber, daß diese Metalle auch in stark aktivierenden Medien durch häufig sehr geringfügige Mengen passivierender Stoffe passiviert und passiv gehalten werden können. Nützt man diese Eigenschaft der passivierbaren Metalle aus, so bedarf es zu ihrer Verwendung als Bezugselektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren, im Prinzip, lediglich der Gegenwart eines geeigneten Passivators in der zu titrierenden Lösung. Man wird daher praktisch in ausreichender Menge einen solchen Stoff zusetzen, sofern der Elektrolyt nicht selbst schon genügende passivierende Eigenschaften besitzt. Von dem zur Anwendung gelangenden Passivator ist hierbei noch zu fordern, daß er die titrimetrische Reaktion nicht stört, sondern — was sich in manchen Fällen erreichen läßt — ihren Ablauf womöglich begünstigt.

Am eingehendsten hat Verfasser in dieser Problemstellung bisher das Verhalten von Chrom-Elektroden untersucht, worüber die wichtigsten Einzelheiten mitgeteilt seien. Passivierbare Metalle wie das Chrom gehen bei längerer Aufbewahrung an der Luft in den sogenannten „luftpassiven“ Zustand über („Luftpassivität“), der eine wenig definierte Zwischenstellung zwischen extrem aktivem und extrem passivem Zustand einnimmt. Und zwar liegen die luftpassiven Potentiale des Chroms (gemessen z. B. gegen $n/10\text{-KCl}$) gewöhnlich in der engeren Umgebung von $\epsilon_h = 0$, können aber je nach Herstellung, Reinheit, Vorgeschichte des Präparats auch ziemlich hohe positive Werte (0,3 Volt und mehr) betragen. Der gesamte Spannungsbereich, den eine Chromelektrode beim Übergang aktiv \rightarrow passiv durchlaufen kann, umfaßt nach den üblichen Angaben etwa das Intervall $-0,56$ bis $+1,2$ Volt (ϵ_h). Als Passivierungsmittel gelten vornehmlich: Sauerstoff (insbesondere aktiver Sauerstoff) und Oxydantien, ferner viele sauerstoffhaltige Säuren und Salze; als Aktivierungsmittel: Wasserstoff (insbesondere

aktiver Wasserstoff), ferner Halogenwasserstoffsäuren und Halogenide. Als vorzügliche Passivatoren sind unter dem gegebenen Gesichtspunkt die Salpetersäure und die Nitrate hervorzuheben. Ein Zusatz von Alkali- oder Erdalkalinitrat, speziell aber von freier Salpetersäure, hebt z. B. die stark aktivierende Wirkung von Salzsäure bzw. das rasche Abwandern des Chrompotentials nach unedlen Werten in salzsaurer Lösung fast momentan auf und führt die Elektrode mehr oder weniger schnell in einen passiven Zustand zurück. Bringt man andererseits eine Elektrode von schwach negativem oder schwach positivem Potential (luftpassiv) in eine Halogenidlösung, die bereits Nitrat oder Salpetersäure enthält, so erfolgt sogleich eine Potentialverschiebung nach edleren Beträgen bis zu einem (positiven) Endwert. Zwar kann der Ablauf dieser Potentialverschiebungen bekanntlich innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken; auch das bei konstanter Elektrolytzusammensetzung sich einstellende maximale Endpotential ist nur höchst selten exakt reproduzierbar. Wesentlich und wichtig in diesem Zusammenhange ist aber, daß, von den mittleren (luftpassiven) Potentialen aus, die Potentialänderungen mit der Passivierungszeit in jedem Falle stetig verlaufen.

Dieser Passivierungs-Zeit-Effekt wird sich bei der Verwendung des Chroms als passive Bezugs elektrode bimettallischer Elektrodenpaare, während der von der Titration beanspruchten Zeit, der eigentlichen titrimetrischen Potentialkurve, wie man sie mit absolut konstanter Bezugs elektrode erhalten würde, überlagern; d. h. die Form der Potentialkurve wird in geringerem oder stärkerem Grade von der Titriergeschwindigkeit abhängig. Das resultierende Titrationsdiagramm ist definiert als die Superposition der im wesentlichen durch die chemische Natur des Passivators bedingten zeitlichen Potentialänderung der Chrom-(Bezugs-)Elektrode und der unabhängig von der Zeit, ausschließlich durch die Konzentrationsänderung der indizierenden Ionen bestimmten Potentialänderung der verwendeten Indicatorelektrode. Wie sich leicht ergibt, wird das analytisch wertvolle Gebiet der Potentialkurve der Potentialsprung der Indicatorelektrode nicht beeinträchtigt. Die für das Abtitrieren des Potentialsprungs erforderliche Zeit wird von der Aktivität (Ansprechgeschwindigkeit) der Indicatorelektrode bestimmt, bei

den zur Verfügung stehenden ausgezeichneten Indicatorelektroden praktisch also so kurz, daß das Fortschreiten der Passivierung (Potentialanstieg der Bezugselektrode) überhaupt nicht oder nur ganz unwesentlich in Erscheinung tritt, falls die Bezugselektrode in diesem Zeitpunkt der Titration nicht schon praktisch konstantes Potential aufweist. Das Gebiet zu beiden Seiten des Potentialsprungs dagegen kann den gewöhnlichen Kurven gegenüber (konstante Bezugselektrode) weitgehende und sehr charakteristische Veränderungen annehmen. Je wirksamer das Passivierungsmittel war und je länger sich das Elektrodenpaar vor Beginn des Titrierens in der Lösung befand, um so mehr verschwanden diese Abweichungen. Es böte sich daher die Möglichkeit, sie praktisch dadurch auszuschalten, daß man die Chromelektrode in dem bei der Titration benutzten Passivierungsmittel entsprechend vorpassiviert oder bei Nichtgebrauch bereits in einem solchen aufbewahrt. Doch liegt, wie sich aus Obigem ergibt und experimentell bestätigt wurde, in analytischer Hinsicht keinerlei Grund hierzu vor. Es genügt in allen Fällen, die Chromelektrode in dem bei gewöhnlicher Aufbewahrung vorliegenden luftpassiven Zustand zu verwenden.

Das prinzipielle Verhalten des passiven Chroms in bimetalischen Elektrodenpaaren auf Grund der nach Vorhergehendem theoretisch zu erwartenden und experimentell erhaltenen titrimetrischen Potentialkurven zeigt am Beispiel des Paares Cr/Ag Fig. 1¹⁾.

Der Vergleich zu den üblicherweise mit der Kalomel­elektrode erhaltenen Kurven (Titration von Cl' mit Ag') ergibt sich aus Fig. 2, aus der zugleich auch die Arbeitsweise des oben besprochenen Elektrodenpaares Cu/Ag ersichtlich ist.

Fig. 3 veranschaulicht, wie weitgehend sich der Passivierungsvorgang während der Titration in der Kurvenform auszuwirken vermag.

Arbeitsweise. 1. Herstellung der Chromelektroden für bimetalliche Elektrodenpaare.

Als Elektroden werden verchromte Kupferdrähte benutzt. Von einem etwa 15—20 cm langen, 0,2—0,5 mm dicken, lackisolierten Kupfer-

¹⁾ Ordinaten der Kurven in Skalenteilen am Galvanometer des Röhrenvoltmeters.

draht, wie er für viele elektrotechnische Zwecke handelsüblich ist (schwarzlackierter Transformatorendraht, Spulendraht) wird an einem Ende auf Zentimeterlänge die Isolation entfernt und das freiliegende Kupferende mit Schmirgel, alsdann mit Wiener Kalk fein poliert und mit Alkohol und Äther gereinigt. Der Verchromungselektrolyt wird in einfachster Weise wie folgt erhalten: 25 g reinstes Chromsäureanhydrid (sulfatfrei!) löst man in der Kälte in 40 ccm 0,1 norm. Schwefelsäure

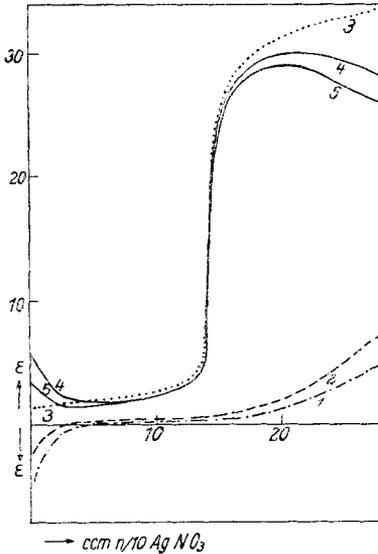


Fig. 1. Elektrodenpaar Cr/Ag
 1, 2: Passivierung der Bezugs-
 elektrode im Laufe der Titration, ϵ_{Cr} ;
 3: Potentialgang der Indicatorelek-
 trode, ϵ_{Ag} ; 4, 5: Resultierende Po-
 tential-Titrationskurve aus 2 u. 3
 bzw. 1 und 3

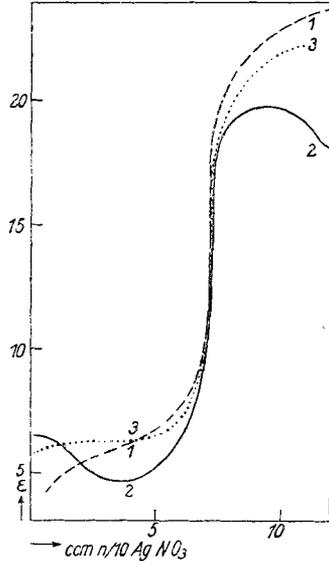


Fig. 2.
 1: Titrationskurve mit n/10-Kalo-
 melelektrode;
 2: Titrationskurve mit Elektroden-
 paar Cr/Ag;
 3: Titrationskurve mit Elektroden-
 paar Cu/Ag

und füllt auf 90—100 ccm auf. Die Verchromung erfolgt sodann in be-
 quemster und sauberster Art in einem Elektrolysier-Stativ in einem
 gewöhnlichen Platintiegel, der als Anode dient und auf einem Draht-
 dreieck mit Stromzuführung sitzt. Die Elektrode wird unter Strom
 axial in den Elektrolyten getaucht, derart, daß das zu verchromende
 Kupferende von Tiegelboden und Flüssigkeitsoberfläche ungefähr gleichen
 Abstand erhält. Ein Akkumulator (4 Volt) dient als Stromquelle; in der
 Leitung liegt ein kleiner Widerstand (10—50 Ω , „Heizwiderstand“). Auf
 ein Milliampereometer kann verzichtet werden, man stellt die Stromdichte
 mit einem besonderen Elektrodendraht im Blindversuch ein: Es soll beim
 Einführen der Kathode unter Strom automatisch (spätestens nach Bruch-

teilen einer Sekunde!) eine feine, schwach sprühende, nebelnde Wasserstoffentwicklung erfolgen, keinesfalls eine solche in größeren Bläschen,

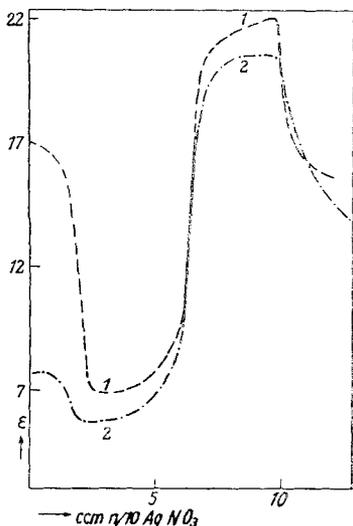


Fig. 3. Elektrodenpaar Cr/Ag
 Passivierungs-Zeiteffekt
 1: Cr-Elektrode zu Beginn der Titration noch stark aktiv;
 2: Cr-Elektrode zu Beginn der Titration bereits vorpassiviert (2 Min.)
 Passivator: 1 g NaNO_3 /100 ccm

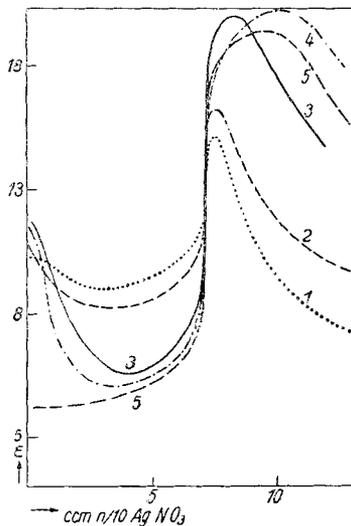


Fig. 4. Elektrodenpaar Cr/Ag
 1: ohne Passivator;
 2: Passivator: 0,1 g NaNO_3 ;
 3: " : 1,0 g " ;
 4: " : 3,0—6,0 g NaNO_3 ;
 5: " : 1 ccm 2n- HNO_3 .

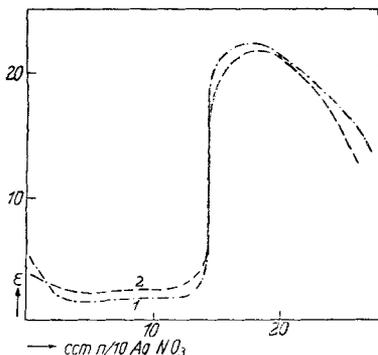


Fig. 5. Elektrodenpaar Cr/Ag
 1: Passivator: 1 g NaNO_3 ;
 2: " : 1 ccm 2n- HNO_3

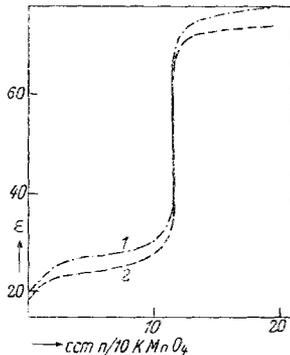


Fig. 6. Elektrodenpaar Cr/Pt
 1: Titrationskurve mit n/10-Kalomelektrode; 2: Titrationskurve mit Elektrodenpaar Cr/Pt, ohne Passivator

als von den Mikrobläschen im Azotometer her bekannt ist. Mittels einer Mikroflamme hält man die Temperatur zwischen 40 und 50° C. Dauer der Verchromung: 15 Minuten. Man erhält dichte, glänzende Chromniederschläge. Die Elektrode wird mit Wasser sehr gut gespült und für 10 Minuten in eine etwa 10-prozent. Natriumnitratlösung gebracht; sie ist alsdann gebrauchsfertig. Auch verchromte Nickeldrähte lassen sich verwenden; Kupfer ist vorzuziehen, da sich bei längerem Gebrauch einer Elektrode mechanische Verletzungen, Abblättern der Chromschicht u. dgl. durch die Eigenfarbe des Kupfers leicht zu erkennen geben. Lebensdauer der Chromelektroden bei Vermeidung mechanischer Beanspruchung und Aktivierung wenigstens 100 Titrationen.

2. Zusammenstellung der Elektrodenpaare.

Elektrodenpaare: Cr/Ag; Cr/Hg; Cr/Pt.

In leichtester Ausführung erhält man die genannten Elektrodenpaare, indem man den verchromten Kupferdraht einfach mit einem Silber-, Quecksilber-¹⁾ oder Platin-Draht etwa gleicher Dicke locker verdreht und die als Elektroden dienenden Enden im Abstand von etwa 1 cm parallel auseinanderbiegt. Das Elektrodenpaar wird mit einer gummi geschützten Klammer oder Spange über den Rand des Titriergefäßes (Philippsbecher) festgeklemmt. Eine stabilere Ausführung bietet die Verlegung eines der beiden Elektrodendrähte (Ag, Hg, Pt) eingekittet mit Picein, in ein Glasröhrchen, das in den spiralfederartig gewundenen, verchromten Kupferdraht straff eingeschoben werden kann. Anspruchsvoller kann man schließlich beide Elektroden in Glasröhrchen führen, die im Abstand von etwa 1 cm mit 2 oder 3 kurzen Glassprossen „leiterartig“ zusammengeschmolzen sind.

3. Titrationen.

Sämtliche Titrationen wurden unter wirksamer Rührung mit einem Zwillingsröhrenvoltmeter vom Typ des von W. Hiltner²⁾ beschriebenen ausgeführt, das sich bestens bewährt hat.

Das Elektrodenpaar Cr/Ag dient zu argentometrischen, das Paar Cr/Pt zu Redox- bzw. unter Verwendung von Chinhydron zu acidimetrischen Titrationen, während das Paar Cr/Hg zu den selteneren mercurimetrischen Analysen benutzt werden kann.

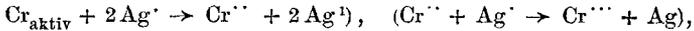
In allen bisher untersuchten Fällen haben sich Nitrat³⁾ und Salpetersäure als Passivierungsmittel ausgezeichnet bewährt. Letztere verdient wegen ihrer viel energischeren Wirkung (kürzere Passivierungszeit) den Vorzug, wo nicht rein chemische Gründe ihre Anwendung verbieten. Die Titration kann hierbei unmittelbar nach dem Einsetzen des Elektrodenpaares begonnen

¹⁾ Verquecksilberter Platindraht.

²⁾ W. Hiltner, Chem. Fabr. 6, 111 (1933).

³⁾ Auch Sulfat und Perchlorat sind brauchbar.

werden. Aber auch bei Verwendung von Nitrat ist es nur dann ratsam zwecks Vorpassivierung etwa 2 Minuten zu warten, falls man aus äußeren Gründen den Passivierungseffekt in der Potentialkurve zu unterdrücken wünscht. Einen Überblick über die Wirkung der beiden Passivatoren bei Halogenbestimmungen (Cr/Ag) verschafft Fig. 4. Die angegebenen Mengen verstehen sich als Zusatz zu 100 ccm Lösung. Zusätze von 1 g Nitrat bzw. 1 ccm 2-norm. Salpetersäure erweisen sich als völlig ausreichend (Fig. 4, Kurve 3 und 5); der Potentialsprung ist alsdann in praktisch maximaler Höhe gewährleistet. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Kurven 1 und 2. In diesen Beispielen ist die Chromelektrode zur Zeit des Überschreitens des Äquivalenzpunktes noch stark aktiv. Unverzüglich vollzieht sich der Vorgang:



und demzufolge erscheint der Potentialsprung in der Titrationskurve stark gedämpft. Aber auch mit derart aktiven Chromelektroden läßt sich einwandfrei titrieren, wenn man ihr Potential durch Chromionen [z. B. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] nach dem beim Elektrodenpaar Cu/Ag genannten Prinzip stabilisiert. Fig. 5 erläutert den oben erwähnten Zeiteffekt. Bei Einschaltung einer Wartezeit von etwa 2 Minuten wird der unter Nitratzusatz erhaltene Kurventyp dem für freie Säure geltenden weitgehend angeglichen. Es sei aber nochmals betont, daß man den Kurventyp nach Fig. 4, Kurve 3 bzw. nach Fig. 3, Kurve 1 beim Titrieren völlig unbedenklich in Kauf nehmen kann.

Interessanterweise möge erwähnt werden, daß das Minimum der Kurven merkwürdigerart exakt mit dem Flockungspunkt des Halogensilbers bei der betreffenden Titration zusammenfällt. Gelegentlich besonderer Fahndung hiernach konnte dies in Dutzenden von Fällen ausnahmslos bestätigt werden. Man kann sich den Eintritt des Ausflockens praktisch unfehlbar als Vorsignal für den zu erwartenden Potentialsprung zunutze machen.

Fig. 6 gibt als Beispiel einer Redox titration die Bestimmung von Ferrosalz mittels Permanganats. Auch bei Redox titrationen kann in vielen Fällen, wofern nicht besondere Komplikationen obwalten, Nitrat bzw. Salpetersäure zum Passivieren

¹⁾ An passiviertem Chrom ist diese Reaktion bekanntlich ausgeschlossen; dieses verhält sich edler als Silber und Quecksilber. Hierauf basiert die Anwendbarkeit des Elektrodenpaares Cr/Hg.

benutzt werden. Der speziell vorliegende Fall läßt sich auch ohne jeden Zusatz durchführen, da das Chrompotential in verdünnter Schwefelsäure, während der Titration, praktisch konstant bleibt. Die Zugabe eines Passivators macht sich vielfach insbesondere auch bei Reduktionen entbehrlich; das hierbei vorliegende Milieu wirkt in der Regel selbst kräftig passivierend.

In vorzüglichster Weise läßt sich das Paar Cr/Pt (Chinhydron) acidimetrisch verwenden. Als Passivator wirkt hier, wenn nicht die zu titrierende Säure selbst, das Chinhydron. Beim Bestimmen stark aktivierender Säuren (HCl, HBr) passiviert man mit einer geringen bekannten Menge Salpetersäure, die mit zurücktitriert wird.

Es kann hier nur darauf verwiesen werden, daß man in allen genannten Elektrodenpaaren die Chromelektrode durch eine V2A-Elektrode (V2A-Draht, weich) ersetzen kann. Man gelangt so zu den weiteren Elektrodensystemen V2A/Ag, V2A/Hg, V2A/Pt. Schließlich können Chrom und V2A-Legierung mit einer der bekannten Silberelektroden 2. Art kombiniert werden.

Weitere Untersuchungen über bimetallische Elektrodenpaare auf Grundlage anderer passivierbarer Metalle und Legierungen und weiterer Passivatoren sind im Gange.

Für die freundliche Gewährung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Untersuchungen spreche ich Herrn Prof. Dr. B. Helferich, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig, meinen ergebensten Dank aus.

Zusammenfassung

Es wird ein Prinzip der Anwendung passivierbarer Metalle als Bezugs Elektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren beschrieben. Die metallische Bezugs Elektrode wird durch Zusatz geeigneter Passivatoren zu den zu titrierenden Lösungen passiviert bzw. passiv gehalten. Das Verhalten passivierbarer Bezugs Elektroden für potentiometrische Zwecke wird am Beispiel des Chroms theoretisch und praktisch eingehend dargelegt. Bisher wurden die folgenden Elektrodenpaare untersucht: Cr/Ag, Cr/Hg, Cr/Pt, V2A/Ag, V2A/Hg, V2A/Pt sowie Chrom bzw. V2A-Legierung kombiniert mit Silberelektroden 2. Art.