

Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon- Indikatorelektrode

Von

Alfred Uhl und Wilhelm Kestranek

Aus der Technischen Abteilung der Landwirtschaftlich-chemischen Bundes-
Versuchsanstalt in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1923)

Während man in der Maßanalyse früher ausschließlich optische Vorgänge in der zu titrierenden Flüssigkeit (z. B. das Auftreten eines Farbumschlages, von Trübungen usw.) zur Erkennung des Titrationsendpunktes verwendete, dient bei den elektrometrischen Titrationsmethoden zur Feststellung dieses Zustandes bekanntlich die fortlaufende Messung des Potentials einer passenden, in die zu untersuchende Lösung tauchenden Indikatorelektrode gegenüber einem willkürlich gewählten Potentialnullpunkt.

In der Alkali- und Acidimetrie zeigen die sonst als Indikatoren zugesetzten Farbstoffe durch ihren Farbenwechsel die Annäherung an den Gleichgewichtszustand des reinen Wassers an, bei dem ja $[H'] = [OH']$. Wollen wir nun eine Säure oder Lauge elektrometrisch titrieren, so brauchen wir eine »Indikatorelektrode«, deren Potential entweder von der Konzentration der Wasserstoffionen oder der Hydroxylionen abhängig ist. Als solche wurden bisher verwendet:

1. Die Wasserstoffelektrode.

Das Potential dieser Elektrode hängt bekanntlich nach einem logarithmischen Gesetz von der Wasserstoffionenkonzentration ab; es muß daher im Titrationsendpunkt einen ganz bestimmten Wert besitzen, der die völlige Neutralisation anzeigt.

2. Die Quecksilber-Quecksilberoxyd-Elektrode.

Überschichtet man Quecksilber mit gelbem Quecksilberoxyd, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand: $\text{Hg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2$; das Potential des Quecksilbers hängt nun wieder von der Konzentration der Quecksilberjonen, also auch der Hydroxyljonen, und zwar in analoger Weise wie oben, ab und ist daher ebenfalls geeignet, das Ende der Reaktion festzustellen.

Beide Elektroden zeigen nun verschiedene Übelstände und sind überdies recht unhandlich, so daß sie in der Praxis nur langsam Anwendung fanden. Angaben über die Verwendung anderer Indikator-elektroden zur Titration von Säuren konnte ich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur nicht auffinden; falls nicht in der mir leider nur als Referat im Chemischen Zentralblatt zugänglichen Zusammenstellung von J. M. Kolthoff¹ die Kupferelektrode in diesem Zusammenhange erwähnt sein sollte. Kontrollversuche, die wir mit der letzteren anstellten, ergaben kein zufriedenstellendes Resultat.

In einer früheren Arbeit habe ich nachgewiesen, daß statt der Kombination Quecksilber—gelbes Quecksilberoxyd auch eine Silberelektrode, tauchend in eine Suspension von Silberoxyd, verwendet werden kann; jedoch wurden diese Ergebnisse nicht veröffentlicht, da die Titration in diesem Falle nur in Abwesenheit von Chlorjonen durchführbar ist, eine Forderung, welche die praktische Verwendbarkeit ausschließt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, eine neue, bequem zu handhabende Elektrode zu finden, die einerseits nicht so kompliziert im Aufbau und überdies so leicht polarisierbar ist wie die Wasserstoffelektrode und die andererseits im Gegensatz zu den Silber- und Quecksilberelektroden auch bei Gegenwart größerer Mengen von Chloriden oder Ammoniumsalzen verwendbar ist. Das für diesen Zweck verwendbare Metall muß offenbar folgende Bedingungen erfüllen:

1. Es muß hinreichend »edel« sein, so daß es durch verdünnte Säuren nicht aufgelöst wird.

2. Es muß konzentrationsrichtig auf die Hydroxyljonen »ansprechen«.

3. Das Oxyd muß ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt haben.

Ferner wird man mit Vorteil ein Metall verwenden, dessen Salze mit Anionen durch Wasser möglichst vollständig hydrolytisch gespalten werden, und dessen Hydroxyd andererseits mit Laugen Salze zu bilden vermag, also Metalle mit Hydroxyden von amphoterem Charakter.

Unter diesen Metallen schien mir das Antimon am geeignetsten und es konnte damit in der Tat ein günstiges Ergebnis

¹ C. 1921, II. p. 978 (Nr. 23); J. M. Kolthoff, Chem. Weekblad 17, 659—64, 11. Dezember 1920.

erzielt werden. Zunächst wurden Versuche nach der Methode des Potentialsprunges mit der üblichen Versuchsanordnung vorgenommen¹: Die zu titrierende Flüssigkeit befand sich in einem Becherglas, in das der gegossene Antimonstab, das Heberrohr einer Kalomel-Normalelektrode und ein Glasrührer eintauchte, der durch eine Turbine angetrieben wurde. Die Ableitungsdrähte von der Kalomel-elektrode und dem Antimonstab waren mit einem Kapillarelektro-meter und einem Dekadenrheostaten mit Akkumulator, der als Kompensationseinrichtung diente, verbunden. Der zu titrierenden Flüssigkeit wurden einige Milligramme von Antimonoxyden² zu-gefügt und unter fortwährendem Rühren die Titerflüssigkeit portionen-weise bei jedesmaliger Messung des Potentials zugesetzt. Un-mittelbar vor dem Farbumschlag des zugesetzten Indikators (Phenolphthalein) trat jedesmal ein Potentialsprung auf. Die ver-brauchte Menge der Titerflüssigkeit wies aber gegenüber dem Ergebnis der gewöhnlichen Titration im Kolben sehr beträch-tliche und ganz unregelmäßige Abweichungen auf.

Diese Schwankungen rühren her:

1. Von der Löslichkeit der Antimonoxyde in Wasser; es ergab sich, daß diese Oxyde ihren amphoteren Charakter auch gegenüber äußerst verdünnten (etwa 0·001 normalen) Säuren und Laugen aufweisen, da bei längerer Einwirkung derselben eine merkliche Menge sowohl von Essigsäure als auch von Natronlauge verbraucht wurde. (Die Titration wurde wegen des Einflusses der Kohlensäure der Luft in einer Stöpselflasche vorgenommen.) Auf Vorschlag meines Mitarbeiters Wilhelm Kestranek, mit dem ich zusammen die weiteren Versuche ausführte, wurde nunmehr die Antimonelektrode ohne Zusatz von Oxyden verwendet, wobei sich der gleiche Potentialsprung ergab. Wir haben daher späterhin die Oxyde immer weggelassen. Offenbar genügt die beim Schmelzen des Metalles sich bildende Oxydmenge, die sich in dem Metall verteilt, um die Empfindlichkeit der Elektrode gegen Hydroxyljonen hervorzurufen.

2. Die Hauptursache der Abweichungen von dem richtigen Titrationsergebnis aber lag in dem sehr beträchtlichen Einfluß des Kohlendioxydes der Luft, und bei Ausschaltung von Kohlensäure wurde in der Tat immer der theoretische Wert erhalten.

Wir verwendeten folgenden Apparat, bei dem in einem kohlen-dioxydfreien Luftstrom (gleichzeitig als Rührer wirkend) titriert wurde:

Ein Titrationskolben war durch einen breiten Kork ver-schlossen, der 5 Bohrungen aufwies. Durch die erste Bohrung führt die Antimonelektrode, durch die zweite die Spitze des Ansatzrohres

¹ Erich Müller: Die elektrometrische Maßanalyse.

² Erhalten durch Behandeln von pulverisiertem Antimon mit Salpetersäure und nachheriges Auswaschen des Reaktionsproduktes.

der Bürette, durch die dritte das Heberrohr der Kalomel-Normal-
 elektrode, durch die vierte und fünfte führen Glasröhren, die außen
 rechtwinkelig umgebogen sind und von denen die eine bis auf den
 Boden reicht, während die andere knapp unter dem Kork abge-
 schnitten ist. Das lange Rohr war mit drei hintereinander geschalteten
 Waschflaschen verbunden, von welchen die erste Wasser, die
 beiden anderen starke Lauge enthielten. Das kurze Rohr wurde mit
 einer Wasserstrahlpumpe verbunden und ein schneller Luftstrom
 durchgesaugt. Bei dieser Versuchsanordnung wurde nun eine tat-
 sächliche Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der gewöhn-
 lichen und der elektrometrischen Titration erzielt, wie die nach-
 folgenden Angaben beweisen. Die Einstellung auf konstantes Potential
 trat fast immer in längstens 30 Sekunden ein, nur bei Weinsäure
 wurde ein längeres Schwanken der Spannung beobachtet. In diesem
 Falle wurde das Konstantwerden des Potentials nicht abgewartet,
 sondern, da die Oszillationen nur geringfügig waren, der Mittelwert
 zwischen den äußersten Einstellungen verwendet. Der Gesamt-
 widerstand des Rheostaten betrug 1000 Ohm, die Klemmenspannung
 des Akkumulators 2·05 Volt, beziehungsweise 1·80 Volt. Da für
 den Titrationsendpunkt nur der Differenzenquotient: Zunahme des
 Potentials dividiert durch den jeweiligen Zusatz an Titerflüssigkeit
 in Betracht kommt, und das Potential den zur Kompensation er-
 forderlichen Ohm am Rheostaten proportional ist, also auch die
 jeweilige Potentialzunahme der entsprechenden Vermehrung der
 kompensierenden Ohm, wurde von einer Berechnung der Potentiale
 und ihrer Differenzen abgesehen und an deren Stelle direkt die
 Differenzen der kompensierten Ohm verwendet.

In den folgenden Zusammenstellungen bedeutet »cc« die
 Anzahl der zugefügten Kubikzentimeter der Titerflüssigkeit, Δ die
 Zunahme der Ohm für den jeweiligen Zusatz an Titerflüssigkeit
 (also die Differenz der Ohm zweier aufeinanderfolgender cc-Angaben),
 dividiert durch diese Differenz der cc.

Versuch I.

10·0 cc Essigsäure, 0·1000 normal, wurden zu etwa 200 cc
 destillierten Wassers im Titrationskolben gegossen und mit 0·1000
 normaler karbonatfreier Natronlauge titriert. Temperatur 15° C.
 Spannung des Akkumulators 2·05 Volt.

cc	0·0	9·2	9·6	9·8	9·9	10·0	10·1	10·2
Δ		7	25	55	90	490	190	70

Versuch II.

Wie I., jedoch unter Zusatz von 5 g Kaliumchlorid.

cc	0·0	9·2	9·6	9·8	9·9	10·0	10·1	10·2
Δ		6	20	50	110	400	190	70

Versuch III.

10·0 cc Weinsäurelösung, 0·1030 normal, mit 0·1000 normaler Lauge titriert. Temperatur 15° C.

cc	0·0	9·5	9·9	10·1	10·2	10·3	10·4	10·5
Δ		6	20	55	160	370	250	100

Versuch IV.

5·0 cc Salzsäure, 0·1010 normal, mit 0·1000 normaler Lauge titriert, Temperatur 50° C.

cc	0·0	4·1	4·5	4·8	4·9	5·0	5·1	5·2
Δ		4	28	40	180	500	600	50

Versuch V.

10·0 cc Salzsäure, 0·1010 normal, wie Versuch IV. Temperatur 15° C.

cc	0·0	9·2	9·6	9·8	9·9	10·0	10·1	10·2
Δ		2	20	40	130	270	850	180

Versuch VI.

5·0 cc Salzsäure, 0·1000 normal, nach Zusatz von 5 g festem Ammoniumnitrat mit 0·1000 normaler Lauge titriert. Temperatur 15° C.

cc	0·0	4·2	4·6	4·8	4·9	5·0	5·1	5·2
Δ		5	23	45	130	190	140	50

Weitere Versuche mit Weinstein ergaben ebenfalls einen beträchtlichen Potentialsprung am Neutralisationspunkt. Nunmehr wurde in bekannter Weise aus der zu titrierenden Flüssigkeit mit dem Antimonstab und einer neutralisierten, mit Kaliumchlorid¹ versetzten Lösung, in die ebenfalls ein Antimonstab tauchte, unter Vermittlung eines mit *n*-KCl-Lösung gefüllten Hebers eine Hydroxyljonen-Konzentrationskette gebildet und die beiden Antimonstäbe mit einem Millivolt anzeigenden Spannungsmesser verbunden. Der Zeiger geht durch den Nullpunkt, wenn Neutralität erreicht ist. Es wurde für diesen Zweck ein dem früheren ganz analoger Apparat verwendet, bei dem nur das Heberrohr der Kalomelektrode durch ein H-förmiges, unten durch Filterpapierpfropfen verschlossenes und mit Chlorkaliumlösung gefülltes Glasrohr ersetzt war, dessen anderer Schenkel in die austitrierte Lösung tauchte. Letztere befand sich samt dem Antimonstab in einer etwa 5 cm langen abgesprengten Eprouvette, die mittels eines Korkes mit dem Heberrohr

¹ Zur Erhöhung der Leitfähigkeit.

fest verbunden war, so daß durch einen Griff das ganze Elektrodensystem auf den Titrationskolben aufgesetzt werden konnte. Zur Regulierung des Widerstandes diente ein Quetschhahn, der das wagrechte, aus einem Stück Gummischlauch bestehende Mittelstück des Hebers ganz oder teilweise zu schließen erlaubte.

Versuche sowohl mit chemisch reinen als auch mit technischen Proben ergaben mit diesem Apparat ein zufriedenstellendes Resultat.

Weitere Versuche über die Verwendung anderer Metalle mit Hydroxyden von amphoterem Charakter sind im Gange, worüber demnächst berichtet werden wird.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, daß man bei der elektrometrischen Titration von Säuren an einer Indikatorelektrode aus Antimon ohne Zusatz von Oxyden in zehntelnormaler Lösung beim Neutralisationspunkt einen scharfen Potentialsprung erhält. Dieser ist von hinreichender Größe, so daß bei dem jedesmaligen Zusatz der Titerflüssigkeit das völlige Konstantwerden des Potentials nicht abgewartet werden muß. Auch die Titration mit »Umschlagelektrode« ist möglich. Chloride sind in jedem Falle, Ammonsalze bei der Titration starker Säuren ohne Einfluß.
