Potentiometrische Stannometrie.

Von

Erich Müller und **Johannes Görne.**

[Eingegangen am 4. Februar 1928.]

Zinn(2)salzlösungen sind wegen des unedlen Normalpotentials $Sn^{\cdot\cdot} + 2\,F \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ${}_0\varepsilon_h = + 0{,}2$ Volt stark reduzierend und deshalb vielfach zur Titration von Stoffen mit oxydierenden Eigenschaften vorgeschlagen worden. Indessen ist ihre praktische Anwendung eine beschränkte geblieben, weil es meist an einem geeigneten Indikator fehlt[1]). Gerade in solchen Fällen leistet die potentiometrische Maßanalyse gute Dienste, und in der Tat ist sie auch schon auf die Reaktionen von Stannosalzen mit Ferrieisen, Chromsäure und Antimon(5)salzen angewendet worden[2]).

Wir haben nun die bisherigen Angaben vervollständigt und eine Reihe weiterer Reaktionen in den Kreis der Untersuchung gezogen, wobei wir zunächst Wert auf den Verlauf der Titrations-Potentialkurven unter verschiedenen Bedingungen legten und die streng quantitative Seite einer späteren Untersuchung vorbehielten.

Die verwendete Titerlösung war, wo nichts anderes angegeben wird, etwa $^m/_{10}$ an $SnCl_2$ und $^m/_2$ an HCl. Sie wurde durch Lösen von krystallisiertem $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in der Säure unter Stickstoff hergestellt und auch unter diesem Gas aufbewahrt. Auch wurden sämtliche Titrationen unter Ausschluss von Sauerstoff im Stickstoffstrom ausgeführt, der eine im Wasserstoffstrom reduzierte rotglühende Kupferspirale passiert hatte. Trotz der Bewegung, welche der durchperlende Stickstoff bewirkte, wurde die zu untersuchende Lösung mittels eines durch Elektromotor angetriebenen Glasstabes gerührt.

Die Resultate werden im folgenden nur graphisch wiedergegeben, indem in der üblichen Weise die *ccm* Titerlösung als Abszissen, die gegen die Normalelektrode Hg/Hg_2Cl_2, n-KCl gemessenen Spannungsdifferenzen des als Indikatorelektrode dienenden Platinbleches in Millivolt als Ordinaten dienen.

[1]) H. Beckurts, Maßanalyse 1910, S. 775.

[2]) J. Pinkhof, Dissertation, Amsterdam 1919; J. C. Hostetter und H. S. Roberts, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1337 (1919). — Maurice H. Fleysher, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2725 (1924).

1. Reaktion: $Sn^{\cdot\cdot} + J_2 \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2J'$. (Abb. 28.)

Benutzte Jodlösung: etwa $^{m}/_{10}$.

Potentialeinstellung rasch.

Der Sprung ist bedeutend und scharf und nur wenig von der Konzentration abhängig.

Gemäß Tabelle 1 kann man sowohl bei der Titration von Zinn mit Jod, wie von Jod mit Zinn ein Umschlagspotential, ε_U, von rund + 0,1 Volt benutzen. Zur Titration verwendet: Vers. 1 bis 3: 10 *ccm*

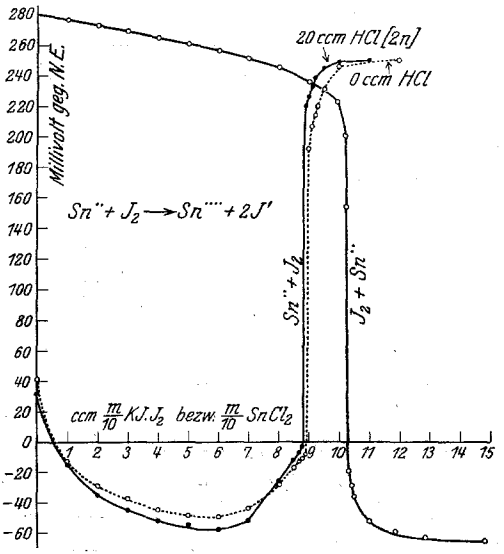

Abb. 28.

Jodlösung, Vers. 4 und 5: 10 *ccm* $SnCl_2$-Lösung, Vers. 6: 10 *ccm* $SnCl_2$-Lösung + 20 *ccm* 2 n-HCl.

Tabelle I.

Temp. 18° C. In der Nähe des Sprungs Zusätze 0,1 *ccm*-weise.

a) J_2 mit $SnCl_2$ titriert		b) $SnCl_2$ mit J_2 titriert	
Vers.-Nr.	Sprung zwischen Millivolt	Vers.-Nr.	Sprung zwischen Millivolt
1	+ 147,8 und − 15,6	4	+ 183,4 und − 8,8
2	+ 168,8 „ − 14,2	5	+ 203,6 „ − 2,6
3	+ 140,0 „ − 48,8	6	+ 210,0 „ − 2,6
Mittel: $\varepsilon_U = +0{,}088$ Volt		Mittel: $\varepsilon_U = +0{,}102$	

2. Reaktion: $2Fe''' + Sn'' \longrightarrow 2Fe'' + Sn''''$. (Abb. 29.)

Benutzte Eisenlösung: etwa $^{m}/_{10}$-$FeCl_3$.

Die Titration gibt bei 18° keinen Sprung, s. Abb. 29; einen sehr guten und grossen dagegen bei 75°. Dabei ist auch die Potentialeinstellung prompt. Die Kurven verschieben sich gemäß Abb. 29 mit steigendem Gehalt an HCl nach unedleren Potentialen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Salzsäure die höheren Oxydationsstufen wegen ihrer kleineren Elektroaffinität stärker komplex bindet, als die niederen,

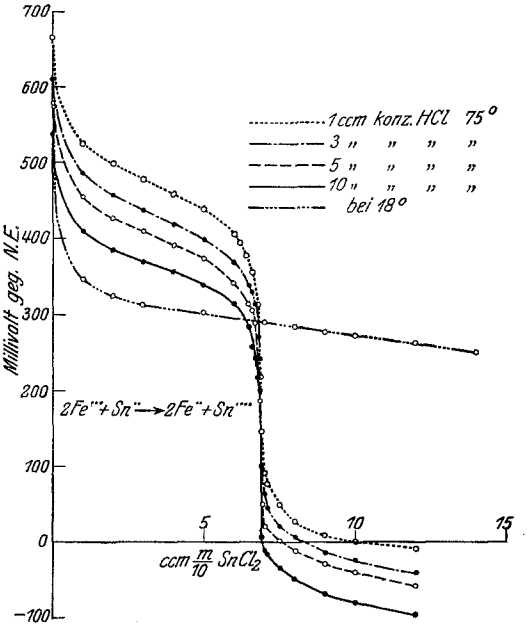

Abb. 29

was zu einer Erhöhung des Reduktionspotentials und der reduzierenden Wirkung führt. Dadurch verschiebt sich aber mit der Salzsäurekonzentration auch das Umschlagspotential nach der negativen Seite, wie aus Tab. II zu ersehen ist, wodurch die Anwendung der Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials nur bei Kenntnis der Säurekonzentration zu empfehlen ist. Allerdings erkennt man aus Abb. 29, dass in dem weiten Konzentrationsbereich der HCl, das dort dargestellt wird, noch gut für alle Fälle mit einem $\varepsilon_U = +0{,}150$ Volt gearbeitet werden kann, welches auch gemäß hier nicht mitgeteilten Versuchen für die Titration von $SnCl_2$ mit $FeCl_3$ dienen kann.

Zur Titration wurden stets 20 *ccm* $FeCl_3$-Lösung verwendet. Die Salzsäure war 12 n.

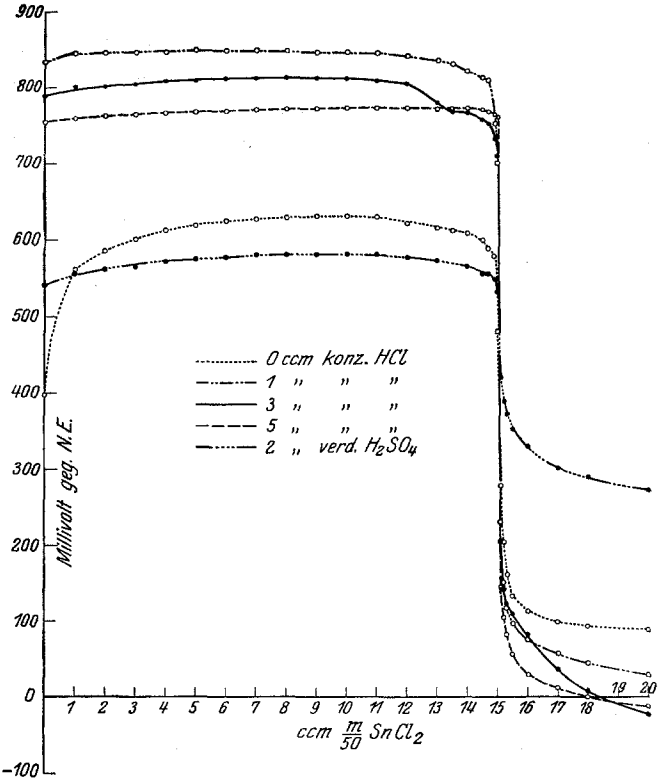

Abb. 30.

Tabelle II.

Fe‴ mit Sn″ titriert. Zusätze 0,05 *ccm*-weise.

Temp. 75° C.

Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt			
	1 *ccm* HCl	3 *ccm* HCl	5 *ccm* HCl	10 *ccm* HCl
7—10	+ 312,8 und 181,2	+ 130 und 95	+ 106 und 45	+ 192 und 5
11—14	300,0 „ 178,8	144 „ 130	136 „ 57	174 und 0
Mittel . .	ε_U + 0,255	+ 0,183	+ 0,143	+ 0,098 Volt

3. Reaktion: $2HCrO_4' + 14H^{\cdot} + 3Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 8H_2O + 3Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.
(Abb. 30 und 31.)

Benutzte Lösung von Bichromat: etwa $^m/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$.
Temp. 18°.

In schwefelsaurer Lösung ist der Sprung nicht bedeutend, s. Abb. 30. Es rührt das offenbar mit daher, dass hier das $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ hydrolysiert und

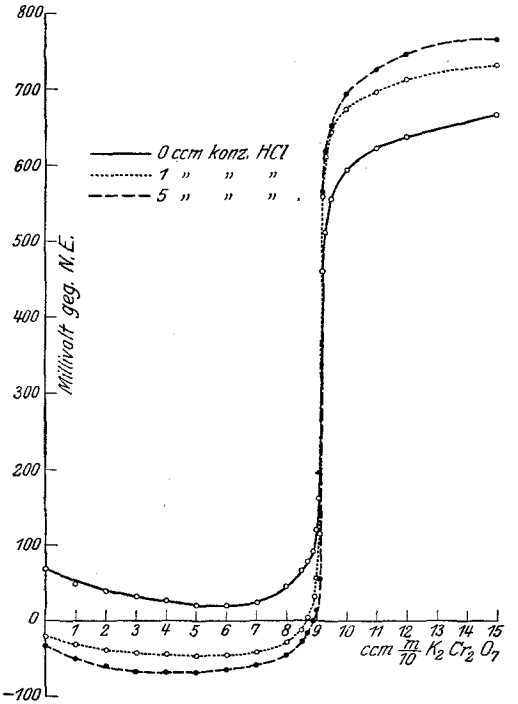

Abb. 31.

die Elektrode überzieht. Diese spricht hier auch schlecht an; sie wurde vor jedem Versuch mit konz. HCl gereinigt.

In salzsaurer Lösung ist der Sprung sehr bedeutend; obgleich die Kurven sich mit der Säurekonzentration etwas verschieben, ist doch laut Tabelle III das Umschlagspotential praktisch gleich. Ohne Säure zu arbeiten empfiehlt sich deshalb nicht, weil die Reaktion welche verbraucht und dann Hydrolyse eintreten kann, wenn die Zinnchlorürlösung nicht genügend mitbringt. Zuviel Salzsäure ist aber wegen der Gefahr des Entweichens von Chlor bedenklich. In salzsaurer Lösung stellen

sich die Potentiale prompt ein; nur in der Gegend des Sprunges ist die Potentialeinstellung etwas rückläufig, was aber bei der Grösse desselben die schnelle Ablesung nicht stört.

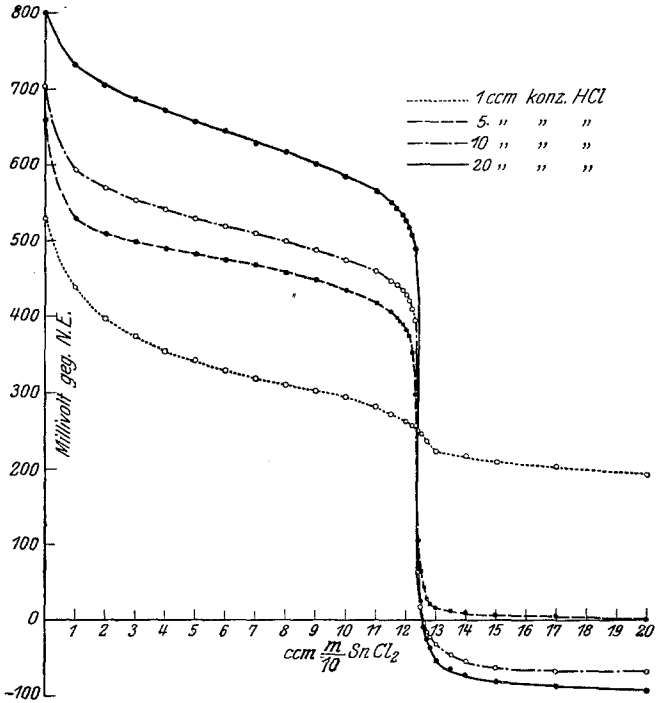

Abb. 32.

Tabelle III.

a) 5 *ccm* $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 15 *ccm* H_2O mit $SnCl_2$-Lösung titriert. Zusatz 0,1 *ccm*-weise. HCl = 12 n.

Temp. 18° C.

Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt			
	0 *ccm* HCl	1 *ccm* HCl	3 *ccm* HCl	5 *ccm* HCl
15—18	+ 560 und 360	+ 670 und 220	+ 680 und 196	+ 726 und 140
19—22	512 „ 370	642 „ 240	663 „ 218	713 „ 170
23, 24	520 „ 356	—	—	748 „ 166
Mittel . .	ε_U = + 0,466	+ 0,463	+ 0,459	+ 0,464 Volt

b) 10 *ccm* $SnCl_2$-Lösung mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert. Zusätze 0,1 *ccm*-weise. HCl = 12 n.

Temp. 18° C.

Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt		
	0 *ccm* HCl	1 *ccm* HCl	5 *ccm* HCl
25—27	+ 155 und 440	+ 110 und 534	+ 53 und 540
28—30	144 „ 503	100 „ 505	95 „ 540
Mittel ..	ε_U = + 0,324	+ 0,326	+ 0,321 Volt

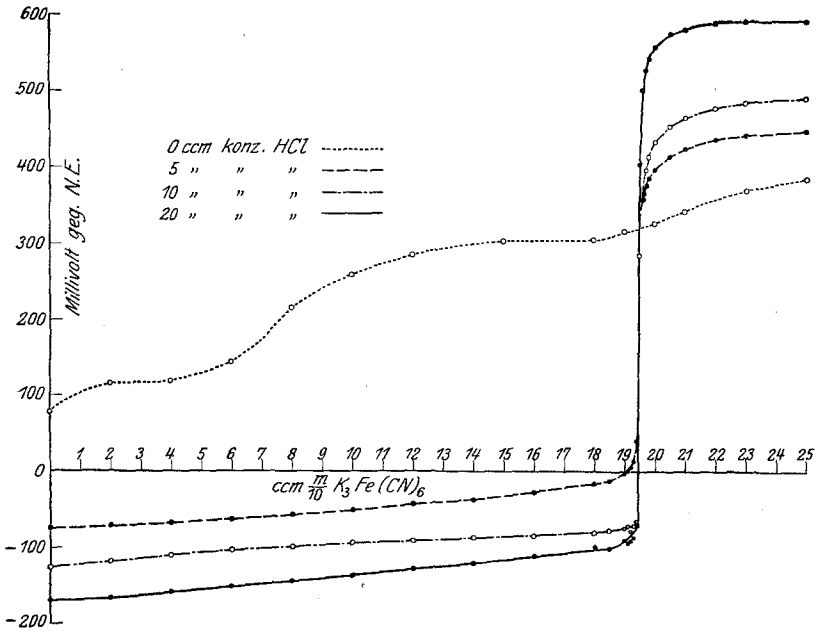

Abb. 33.

4. Reaktion: $2\,Feic''' + Sn'' \longrightarrow 2\,Feoc'''' + Sn''''$. (Abb. 32 und 33.)
Benutzte Lösung von Kaliumferricyanid: etwa $^m/_{10}$-$K_3Fe(CN)_6$.
Temp. 18° C.

Der Sprung ist stark von der Säurekonzentration abhängig. In schwach saurer Lösung erhält man überhaupt keinen Sprung. Störend wirkt der Niederschlag von Stanniferrocyanid. Er überzieht nicht nur die Elektrode, sondern kann auch wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit trotz guten Rührens adsorptive Fehler veranlassen. In

10 % Salzsäure enthaltender Lösung bleibt die Bildung desselben aus, die Lösung infolgedessen klar, und die Potentiale stellen sich sehr schnell konstant ein.

Die Sprünge vergrössern sich mit der Konzentration der Salzsäure, und obgleich sich gemäß der Tabelle 4 etwas unterschiedliche Umschlagspotentiale errechnen, kann man praktisch in stärker salzsaurer Lösung mit einem Wert von + 0,15 Volt arbeiten, weil hier sich sämtliche Kurven schneiden.

Tabelle IV.

a) 25 *ccm* K_3Feic-Lösung mit $SnCl_2$-Lösung titriert. Zusätze 0,1 *ccm*-weise. Salzsäure 12 n.

Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt		
	5 *ccm* HCl	10 *ccm* HCl	20 *ccm* HCl
31—33	+ 275 und 105	+ 376 und 60	+ 408 und 70
34—36	282 „ 100	322 „ 36	468 „ 64
Mittel . .	ε_U = + 0,199	+ 0,207	+ 0,263 Volt

b) 10 *ccm* $SnCl_2$-Lösung mit K_3Feic-Lösung titriert.

Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt		
	5 *ccm* HCl	10 *ccm* HCl	20 *ccm* HCl
37—39	+ 37 und 306	— 63 und + 273	— 66 und + 386
40—42	+ 56 „ 281	— 80 „ 328	— 40 „ + 418
Mittel . .	ε_U = + 0,178	+ 0,119	+ 0,182 Volt

5. Reaktion: $2Au''' + 3Sn'' \longrightarrow 2Au + 3Sn''''$. (Abb. 34.)

Verwendete Lösungen: $HAuCl_4 = {}^m/_8$, $^m/_{50}$-$SnCl_2$, $^m/_{10}$-HCl.

Temp. 18° C.

Um sicher zu sein, dass alles Gold in der dreiwertigen Form vorliegt, wird der Lösung etwas Chlorwasser zugesetzt[1]). Man erhält dann bei der Titration mit $SnCl_2$ zwei Sprünge, den ersten nach Reduktion des Chlors, den zweiten nach Reduktion des Au''' zu Au. Der Gehalt an Gold lässt sich aus der Differenz der beiden Sprünge

[1]) Erich Müller und Fritz Weissbrod, Ztschrft. f. anorg. Chem. **169**, 394 (1928).

nach Gleichung 5 berechnen. Zur Vermeidung der Hydrolyse des Zinns muss die Lösung salzsauer sein.

Je nach dem Säuregehalt erhält man bei der Titration Färbungen von verschiedenem Aussehen. Bei Gegenwart von 5 % HCl z. B. färbt

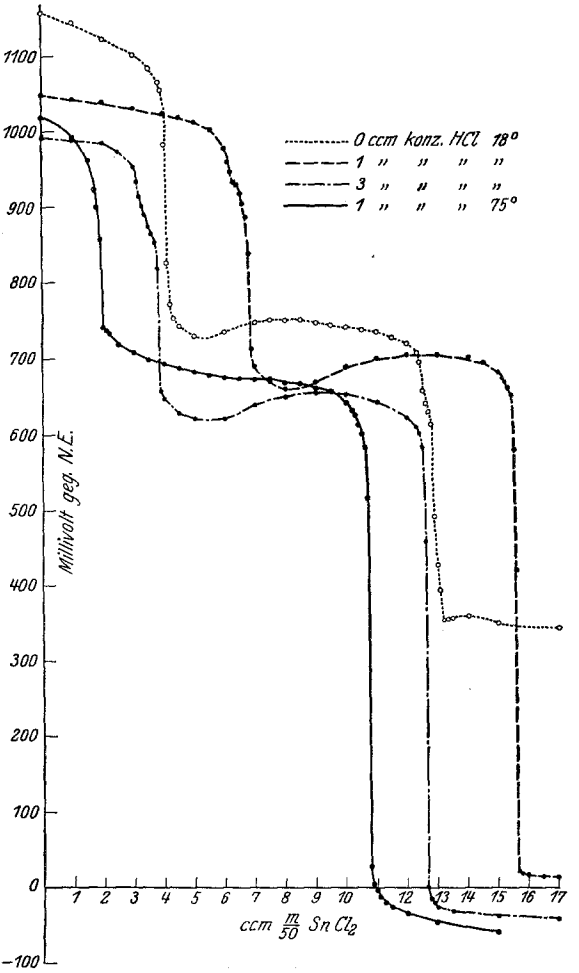

Abb. 34.

sich nach dem ersten Sprung mit fortschreitendem Zusatz des $SnCl_2$ die Lösung gelbgrün, blaugrün, blau und dunkelblau, bis schliesslich ein schwarzbrauner Niederschlag von fein verteiltem Gold auftritt. Die ganz schwach saure Lösung nimmt dagegen eine tief blaurote Färbung

an, und gegen Ende der Titration, manchmal auch erst nach Tagen entsteht ein purpurfarbener Niederschlag von Cassiusschem Goldpurpur.

Die Titration bei höherer Temperatur bietet keinen Vorteil. Es besteht vielmehr die Gefahr, dass durch das Zusatzoxydans, als welches man wegen der Flüchtigkeit des Chlors dann nach dem Vorschlag von E. Zintl am besten $KBrO_3$ nimmt, die Indikatorelektrode angegriffen wird.

Tabelle V.

Temp. 18° C.

1 *ccm* $HAuCl_4$-Lösung + 15 *ccm* H_2O mit $SnCl_2$-Lösung titriert.

Zusätze 0,1 *ccm*-weise. HCl = 12 n.

a) 1 *ccm* HCl

Vers. Nr.	1. Sprung zwischen Millivolt	2. Sprung zwischen Millivolt
43	+ 861 und + 688	+ 515 und 77
44	852 „ 722	496 „ 50
45	891 „ 707	520 „ 74
46	840 „ 733	500 „ 42
47	801 „ 683	476 „ 20
Mittel . .	$\varepsilon_{U_1} = + 0{,}813$	$\varepsilon_{U_2} = + 0{,}290$ Volt

b) 3 *ccm* HCl

Vers. Nr.	1. Sprung zwischen Millivolt	2. Sprung zwischen Millivolt
48	+ 783 und 629	+ 476 und 0
49	899 „ 716	579 „ 100
Mittel . .	$\varepsilon_{U_1} = + 0{,}787$	$\varepsilon_{U_2} = + 0{,}301$ Volt

Man wird gemäß Tabelle 5 in allen Fällen mit $\varepsilon_{U_1} = + 0{,}75$ und $\varepsilon_{U_2} = + 0{,}30$ Volt arbeiten können.

6. Reaktion: $Pt^{\cdots\cdot} + 2Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pt + 2Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. (Abb. 35.)

Wenn man eine Lösung von H_2PtCl_6 mit $SnCl_2$-Lösung versetzt, so färbt sie sich dunkelrot bis braunrot, bei sehr geringen Platinmengen gelb. Diese Färbung ist noch zu erkennen bei 10^{-7} *g* Pt/*ccm* und beruht auf der Bildung einer dem Cassiusschen Goldpurpur analogen Verbindung.

Verwendete Lösungen: $^m/_{25}$-, bezw. $^m/_{50}$-H_2PtCl_6 (stets 1 *ccm* + 25 *ccm* H_2O + 2 bis 3 *ccm* konz. HCl), $^m/_{50}$-$SnCl_2$, $^m/_{10}$-HCl.

Es bedarf hier wieder, wie beim Golde, eines Zusatzoxydans, um alles Platin in die vierwertige Stufe überzuführen, und es sind dann wie dort wenigstens zwei Sprünge zu erwarten, der erste nach Reduktion des Oxydans, der zweite nach Reduktion von $Pt^{\cdots\cdot}$ zu Pt.

Die Titration bei 18° C ergibt nur den ersten Sprung, während der zweite verwischt ist. Dagegen sind bei 75° beide Sprünge scharf zu erkennen. Als Oxydans wurden einige *ccm* gesättigte $KBrO_3$-Lösung verwendet. Salpetersäure darf nicht anwesend sein.

Die zu titrierende Lösung darf keinesfalls zu stark salzsauer sein, da sonst durch das zugesetzte Oxydationsmittel merklich Platin von der Indikatorelektrode in Lösung geht. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man eine platinfreie Kaliumbromatlösung bei Gegenwart von 10—15 % HCl titriert. Nach Reduktion des Bromates ruft ein weiterer $SnCl_2$-Zusatz die für Platin typische Gelbfärbung hervor. In 5 % HCl haltender Lösung war dieselbe nicht zu bemerken.

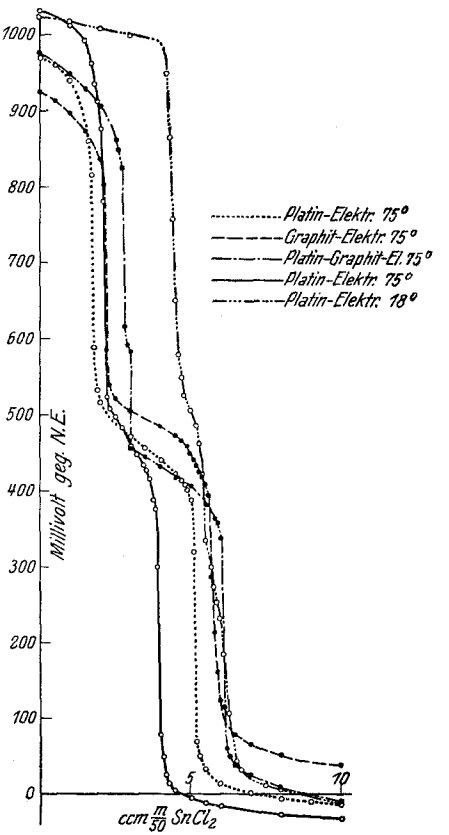

Abb. 35.

Die in Abb. 35 wiedergegebenen Kurven wurden mit 4 % Salzsäure enthaltenden Lösungen ausgeführt. Um die durch die Angreifbarkeit der Indikatorelektrode vorhandene Fehlerquelle zu umgehen, wurden auch Versuche angestellt, als Indikatorelektrode einen Graphitstab statt Platin zu verwenden. An ihm ist die Titration zwar durchführbar, aber es müssen dann zwei Nachteile in Kauf genommen werden. Erstens findet die Potentialeinstellung sehr langsam statt (Ablesung erst nach 2—3 Minuten) und zweitens ist der zweite Potentialsprung kleiner als am Platin und weniger scharf.

Da der erste Sprung auch am Graphit sehr gut ist, so kann man so verfahren, dass man bis kurz nach seinem Eintritt am Graphit titriert und dann erst — nachdem also das angreifende Oxydationsmittel beseitigt ist — die Platinelektrode einsetzt und die Titration an ihr zu Ende führt. Allerdings ist der Umtausch der Elektroden bei dem doch nötigen Arbeiten in der Stickstoffatmosphäre umständlich.

Tabelle VI.

Temp. 75°. Zusätze 0,1 *ccm*-weise.

Vers. Nr.	Platin		Graphit	
	1. Sprung zwisch. Millivolt	2. Sprung zwisch. Millivolt	1. Sprung zwisch. Millivolt	2. Sprung zwisch. Millivolt
50, 51	+ 780 und 562	+ 305 und 66	+ 768 und 560	+ 377 und 235
52, 53	772 „ 600	340 „ 115	770 „ 549	326 „ 232
54	810 „ 526	312 „ 103		
Mittel . .	$\varepsilon_{U_1} = + 0{,}699$	$\varepsilon_{U_2} = + 0{,}216$	$\varepsilon_{U_1} = + 0{,}692$	$\varepsilon_{U_2} = + 0{,}310$ Volt

Ein zweifacher Sprung entsprechend der Aufeinanderfolge der Reaktionen $Pt^{\cdots\cdot} \longrightarrow Pt^{\cdot\cdot}$ und

$Pt^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pt$,

wie er bei der Titration mit Titan(3)chlorid festgestellt wurde, konnte bei Verwendung von Zinn(2)chlorid nicht beobachtet werden.

Vergleicht man die Titrations-Potentialkurven von $HAuCl_4$ (Abb. 34) und H_2PtCl_6 (Abb. 35), so sieht man, dass das Kurvenstück zwischen dem ersten und zweiten Sprung bei der gleichen Temperatur von 75° C beim Gold ein ganzes Stück höher liegt als beim Platin, so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass sich beide Metalle in gemeinsamer Lösung gleichzeitig bestimmen lassen.

7. Reaktion: $Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. (Abb. 36 und 37.)

Bei der Titration von Zinnchlorür mit Sublimat wurde in salzsaurer Lösung kein, in neutraler nur ein sehr kleiner Sprung erhalten. Es wurden deshalb folgende Lösungen verwendet:

$^m/_{10}$-$SnSO_4$, $^m/_2$-H_2SO_4 [stets 5 *ccm* + 15 *ccm* m-H_2SO_4]

$^m/_{10}$-$Hg(ClO_4)_2$.

Abb. 36 bringt zwei Kurven für die Titration von Stannosulfat mit Mercuriperchlorat bei 18° und 75°. Die auf die höhere Temperatur bezügliche Kurve zeigt einen ersten Sprung nach Beendigung der

Reaktion 7. Bis dahin scheidet sich ein grauschwarzer Niederschlag von Hg ab. Setzt man die Titration fort, so wird dieser geringer und ist beim dritten Sprung, dessen Erreichung die doppelte Menge $Hg(ClO_4)_2$ erfordert, wie die des ersten Sprunges, verschwunden. Es schliesst sich also an die Reaktion 7 die folgende an:

8. . . . . $Hg + Hg^{\cdot\cdot} \longrightarrow Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Zwischen dem ersten und dritten Sprung beobachtet man nun noch einen zweiten, ungefähr in der Mitte liegend. Offenbar geht das

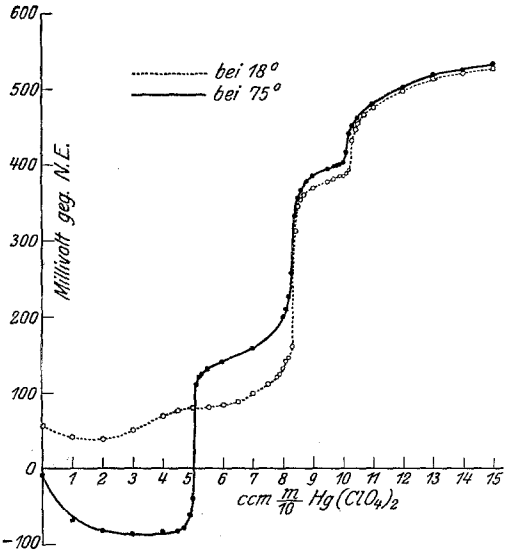

Abb. 36.

nach 8 entstehende $Hg^{\cdot\cdot}_2$ mit dem gemäß 7 bis zum ersten Sprung gebildeten $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ eine Verbindung $Hg_2^{\cdot\cdot}Sn_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ein, nach der Gleichung

9. . . . . $2\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg_2^{\cdot\cdot}Sn_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Wir hätten dann nämlich folgendes

Reaktion bis zum 1. Sprung 7. $Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg$

« 1. bis 2. Sprung 9. $2\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg_2^{\cdot\cdot}Sn_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

« 2. « 3. « 8. $Hg + Hg^{\cdot\cdot} = Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Werden bis zum 1. Sprung 5 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$ gebraucht, dann hiernach bis zum 2. Sprung 7,5 *ccm* und bis zum dritten 10 *ccm*.

Wenn scheinbar entgegen dieser Vermutung der zweite Sprung etwas später erfolgt, so wird das darauf beruhen, dass die benutzte Stannosalzlösung von vornherein etwas Stannisalz enthielt. Eine end-

giltige Entscheidung über die Bedeutung des zweiten Sprunges wird sich erbringen lassen, wenn man der Stannosalzlösung genügend Stannisalz zusetzt, dass das nach 7 entstandene Hg restlos nach 9 reagieren kann. Das wird der Fall sein, wenn von vornherein ebensoviel Stanni- wie Stannosalz vorhanden ist. Denn dann haben wir in Summa die Reaktion

$$Sn'' + Sn'''' + 2Hg'' \longrightarrow Hg_2''Sn_2''''$$

und der zweite Sprung müsste dann fortfallen. Treffen diese Über-

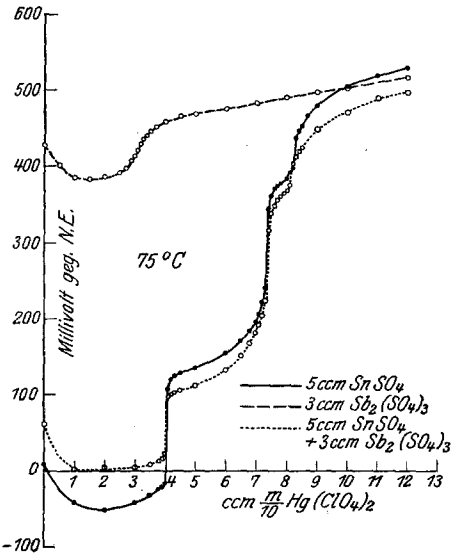

Abb. 37.

legungen zu, so wird der zweite Sprung bei völlig stannifreien Stannolösungen $1^1/_2$mal so viel $Hg(ClO_4)_2$ gebrauchen als der erste, und es erscheint möglich, den Stannigehalt einer Stannolösung aus dem Kurvenverlauf zu ermitteln.

Für die Bestimmung des Zinns, wenn es nur in der Stannoform vorliegt, genügt natürlich die Verfolgung der Titration bis zum ersten Sprung, weshalb auch in Tabelle 7 nur das Umschlagspotential für diesen angegeben wird. Die Benutzung des Mercuriperchlorates ist insofern von Bedeutung, als sie die Bestimmung des Zinns neben Antimon gestattet, denn, wie Abb. 37 zeigt, stört dessen Gegenwart nicht, da es offenbar nicht oxydiert wird.

Wie Maurice H. Fleysher[1]) zeigte, kann man in einer Zinn(2)- und Antimon(3)-haltigen Lösung das Antimon direkt allein potentiometrisch mit Bichromat titrieren, wenn man durch überschüssiges $HgCl_2$ das Stannosalz beseitigt:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2Hg^{\cdot\cdot} \text{ — } Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg_2^{\cdot\cdot}.$$

Er bestimmt dann durch Titration mit Bichromat die Summe von Sn und Sb ohne Zusatz von Sublimat und findet indirekt aus der Differenz das Zinn, während man dieses bei der Benutzung von Mercuriperchlorat direkt bestimmt und das Antimon indirekt, wenn man die Summe nach Fleysher ermittelt.

Tabelle VII.

Temp. 75° C. Zusätze 0,1 *ccm*-weise.

Vers. Nr.	1. Sprung zwischen Millivolt
55	— 37 und + 107
56	— 16 „ + 102
57	— 25 „ + 115
58	— 6 „ + 108
59	— 16 „ + 112
Mittel . .	$\varepsilon_{U_1} = +0{,}046$ Volt

10. Reaktion: $2MnO'_4 + 5Sn^{\cdot\cdot} + 16H^{\cdot} \longrightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 5Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8H_2O$.

(Abb. 38.)

Benutzte Lösungen: $^m/_{10}$-$KMnO_4$ und $^m/_{10}$-$SnSO_4$.

Wegen der durch Chlorentwickelung bedingten Fehler wurde hier mit Stannosulfat in schwefelsaurer Lösung gearbeitet. Der Sprung ist, wie zu erwarten, gross und die Einstellung des Potentials gut.

Tabelle VIII.

Temp. 18° C. Zusätze 0,1 *ccm*-weise.

a) 5 *ccm* $KMnO_4$-Lösung + 25 *ccm* m-H_2SO_4;

b) 25 *ccm* $SnSO_4$-Lösung + 1 *ccm* konz. H_2SO_4.

a) Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt	b) Vers. Nr.	Sprung zwischen Millivolt
60	+ 196,4 und 715,2	63	+ 910 und 245
61	+ 242,8 „ 812	64	+ 941 „ 292
62	+ 147 „ 760	65	+ 830 „ 214
Mittel . .	$\varepsilon_U = +0{,}497$ Volt	Mittel . .	$\varepsilon'_U = +0{,}594$ Volt

[1]) Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse 4. Aufl., S. 169 (1926).

Wie eingangs hervorgehoben wurde, war es Zweck dieser Arbeit, den Verlauf der Potential-Titrationskurven festzustellen. Es besteht aber kein Grund, dass die sämtlichen untersuchten Reaktionen nicht

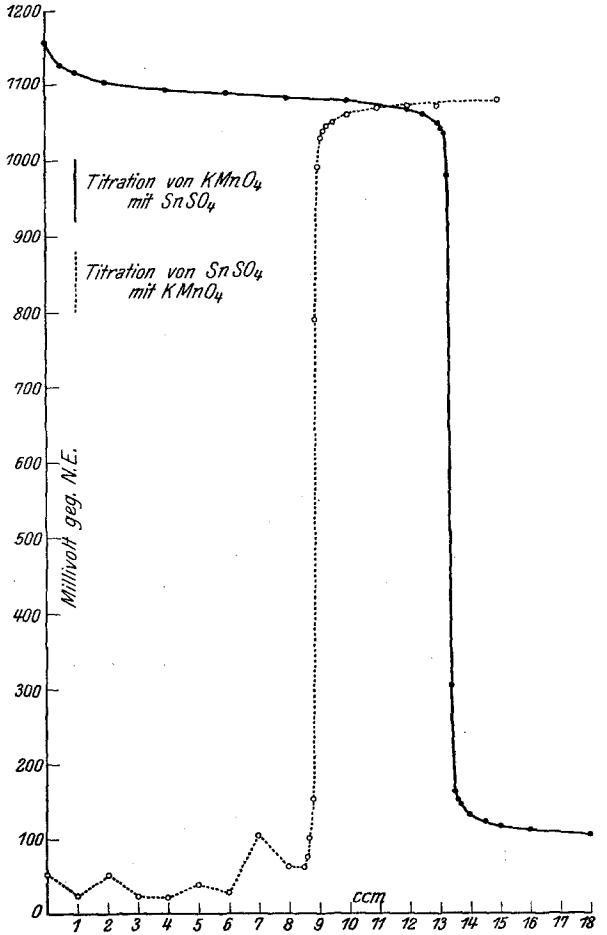

Abb. 38.

quantitativ verlaufen sollten. Zweifel bestehen nur beim Platin aus Gründen, die an anderem Ort erörtert werden sollen.

Dresden, Februar 1928.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule.