

Tabelle III.
Benzin und Leuchtöl.

Nr.	Mit der Mohr- Westphal- schen Waage D/15° C	Pykno- meter- methode D/15° C	Ciochina-Methoden		Bemerkung
			Vakuum- methode ¹⁾ D/15° C	Druck- methode D/15° C	
1	0,7102	0,7100	0,7093	0,7102	Bei flüchtigen Flüssig- keiten ist die Druckmethode die geeignetste.
2	0,7304	0,7311	0,7300	0,7314	
3	0,7202	0,7198	0,7191	0,7199	
4	0,7406	0,7411	0,7400	0,7411	
5	0,7222	0,7233	0,7229	0,7234	
6	0,7708	0,7700	0,7694	0,7700	

Eine neue konduktometrische Methode zur Bestimmung von Selenocyaniden.

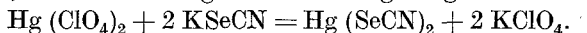
Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 22. Juni 1936.]

In einer früheren Veröffentlichung wurde von mir²⁾ gezeigt, daß man das Selenocyanid-Ion dank dem großen Potentialsprung (120 MV), der bei der Bildung von $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ auftritt, mit großer Genauigkeit potentiometrisch bestimmen kann. Die Reaktion, die der Bestimmung zugrunde liegt, wird durch folgende Gleichung dargestellt:



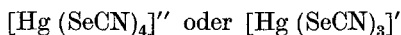
Die konduktometrische Untersuchung führte uns zu der Feststellung, daß die Reaktion sich genau so gut zur konduktometrischen Titration der Selenocyanreste eignet. Diese neue Methode wird unter denselben vorteilhaften Bedingungen ausgeführt und ist ebenso genau wie das Verfahren, das auf der Bildung von Silberselenocyanid beruht.

Beim Zufügen der $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung zur Alkaliselenocyanidlösung tritt eine Abnahme der Leitfähigkeit ein, die Lösung bleibt weiter klar. Es bilden sich Komplexverbindungen des Quecksilbers mit den Selenocyanidresten. Bei weiterem Zufügen des Reagenses entsteht eine Opaleszenz infolge Bildung eines mikrokristallinen Niederschlages von

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Diese Ztschrft. 105, 410 (1936).

$\text{Hg}(\text{SeCN})_2$, was ein leichtes Ansteigen der Leitfähigkeit zur Folge hat. Die Leitfähigkeit steigt leicht mit dem Hinzufügen des Reagenses, dessen Überschuß aber zeigt eine plötzliche gewaltige Steigerung an.

Man erhält so eine Kurve mit zwei Knickpunkten; der erste Knickpunkt entspricht einer löslichen Komplexverbindung, der zweite zeigt die quantitative Bildung des $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ -Niederschlags an. Es ist zu bemerken, daß der erste Knickpunkt nicht immer derselben Menge des zugefügten Reagenses entspricht; sein Auftreten hängt von der Verdünnung ab, weil sich je nach der Konzentration der Lösung die zwei Komplex-Ionen



in verschiedenen Mengenverhältnissen bilden.

Das Viergruppen-Komplex-Ion bildet sich, wenn man die Titration in konzentrierter Lösung ausführt, das Dreigruppen-Komplex-Ion aber in verdünnter Lösung. Was die konduktometrische Titration anbetrifft,

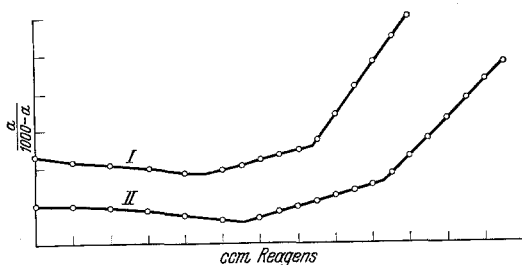


Abb. 24.

interessiert uns der zweite Knickpunkt, der die quantitative Bildung des $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ -Niederschlags anzeigt. Der erste Knickpunkt dagegen zeigt analytisch kein Interesse, da er zu sehr von den Arbeitsbedingungen abhängt.

Bei der vorgenommenen elektrometrischen Untersuchung stellten wir sowohl potentiometrisch als auch konduktometrisch das Vorhandensein der zwei Komplex-Ionen fest. Die von uns vorgeschlagene konduktometrische Methode ist schneller und genau, einerseits weil die Kurven beim Schnittpunkt einen spitzen Winkel bilden, andererseits weil die Leitfähigkeit sofort beim Hinzufügen des Reagenses konstant bleibt.

Einen bequemen Überblick über die Ergebnisse zweier Titrations geben die Kurven der Abb. 24. Als Abszissen sind die zugefügten Mengen Reagenslösung, als Ordinaten die Werte $\frac{a}{1000-a}$ aufgezeichnet.

Im Laufe der Titration fügt man bis zum Erscheinen des Niederschlags Reagens in großer Menge zu, nachher immer weniger. Nach

dem Umrühren nimmt die Leitfähigkeit sofort einen konstanten Wert an, so daß kein Zeitverlust entsteht.

Alle konduktometrischen Titrationen wurden nach dem gewöhnlichen Abhörverfahren ausgeführt.

Die $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung wurde nach I. M. Kolthoff¹⁾ hergestellt, der Titer potentiometrisch mit Kaliumjodid²⁾ ermittelt; die Kontrollanalyse wurde potentiometrisch mit AgNO_3 ³⁾- und $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ⁴⁾-Lösung ausgeführt.

Aus den Tabellen kann man die Genauigkeit der von uns vorgeschlagenen Methode ansehen, ebenso das schon oben Erwähnte, und zwar liegt für die in konzentrierter Lösung ausgeführte Titration der erste Knickpunkt mehr bei dem Verhältnis 1:2 (Abb. 24, S. 112, Kurve II), für die in verdünnter Lösung bei dem Verhältnis 2:3 (Kurve I).

Tabelle I.
Titration von 0,08684 g KSeCN.

<i>ccm</i> $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösg. $T = 0,042645 \text{ g Hg}$	$\frac{a}{1000-a}$	
0	9268	
0,2	9194	
0,4	9011	
0,6	9832	
0,8	8797	
1,0	8868	Nieder- schlag
1,1	9011	
1,2	9157	
1,3	9305	
1,4	9455	
1,5	1,0161	
1,6	1,0877	
1,7	1,1598	
1,8	1,2272	
1,9	1,2936	
2,0	1,3474	

Erster Knickpunkt: 0,94 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,41 *ccm*
(berechnet 1,415 *ccm*).

Tabelle II.
Titration von 0,09369 g KSeCN.

<i>ccm</i> $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösg. $T = 0,042645 \text{ g Hg}$	$\frac{a}{1000-a}$	
0	1,0040	
0,2	9920	
0,4	9763	
0,6	9608	
0,8	9493	
1,0	9455	Nieder- schlag
1,1	9608	
1,2	9763	
1,3	9920	
1,4	1,0121	
1,5	1,0325	
1,6	1,0790	
1,7	1,1369	
1,8	1,2026	
1,9	1,2727	
2,0	1,3256	
2,1	1,3866	

Erster Knickpunkt: 0,835 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,525 *ccm*
(berechnet 1,527 *ccm*).

¹⁾ Konduktometrische Titrationen, S. 65 (1923). — ²⁾ Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 4. Aufl., S. 111 (1926). — ³⁾ Diese Ztschrft. 94, 331 (1933). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 105, 410 (1936).

Tabelle III.
Titration von 0,09369 g KSeCN.

<i>ccm</i> Hg(ClO ₄) ₂ -Lösg. T = 0,042645 g Hg	$\frac{a}{1000-a}$	
0	9881	
0,2	9763	
0,4	9608	
0,6	9493	
0,8	9380	
1,0	9417	Nieder- schlag
1,1	9569	
1,2	9724	
1,3	9881	
1,4	1,0040	
1,5	1,0243	
1,6	1,0661	
1,7	1,1231	
1,8	1,1930	
1,9	1,2573	
2,0	1,3095	
2,1	1,3753	

Erster Knickpunkt: 0,84 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,525 *ccm*
(berechnet 1,527 *ccm*).

Tabelle IV.
Titration von 0,11435 g KSeCN.

<i>ccm</i> Hg(ClO ₄) ₂ -Lösg. T = 0,042645 g Hg	$\frac{a}{1000-a}$	
0	1,0000	
0,2	9960	
0,4	9881	
0,6	9802	
0,8	9685	
1,0	9569	
1,2	9331	Nieder- schlag
1,3	9685	
1,4	9802	
1,5	9920	
1,6	1,0080	
1,7	1,0202	
1,8	1,0325	
1,9	1,0619	
2,0	1,1142	
2,1	1,1645	
2,2	1,2173	
2,3	1,2727	
2,4	1,3256	

Erster Knickpunkt: 1,14 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,86 *ccm*
(berechnet 1,864 *ccm*)

Kalium-Nachweis mit Traubensäure.

Von

L. Szebellédy und J. Jónás.

Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Kgl. Ungarischen Pázmány Péter-Universität zu Budapest (Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki).

[Eingegangen am 24. Juli 1936.]

Der Nachweis von Kalium in Form von Kaliumhydrotartrat ist ein altbekanntes Verfahren und wird auch heute noch oft angewendet. Jeder Analytiker kennt aber die Erscheinung, daß insbesondere die sehr verdünnte Lösung des Kaliumhydrotartrats äußerst leicht im Zustand der Übersättigung verbleibt und der Niederschlag erst nach längerer Zeit anfängt auszukristallisieren. Um den Zustand der Übersättigung aufzuheben, nimmt man gewöhnlich einen mechanischen Eingriff vor: kräftiges Schütteln des Reagensglases oder Reiben der Wand mit einem