

7. K. Fajans und H. Wolff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 228 (1924);  
vergl. diese Ztschrft. **70**, 370 (1927).
8. R. Berg, diese Ztschrft. **69**, 369 (1926).
9. Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Leipzig (1926).
10. F. Ottensooser, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **122**, 77 (1926).
11. A. Petrovsky, vergl. diese Ztschrft. **77**, 151 (1929).
12. G. G. Longinescu und Th. J. Pirtea, vergl. diese Ztschrft.  
**86**, 321 (1931).
13. G. Lockemann und W. Ulrich, Biochem. Ztschrft. **243**, 150 (1931).
14. Z. Szabó, diese Ztschrft. **90**, 189 (1932).
15. R. Lang und J. Messinger, diese Ztschrft. **88**, 336 (1932).
16. B. A. Skopintzew, diese Ztschrft. **92**, 175 (1933).
17. G. Lockemann, W. Ulrich und Th. Kunzmann, Chem. Ztg. **57**,  
18 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 350 (1933).

## Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse.

I. Mitteilung:

**Die fällungsanalytische potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat-  
und Wolframat-Ionen, sowie einer Reihe von Metall-Ionen unter Anwendung  
von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indikatorelektroden.**

Von

**H. Brintzinger und E. Jahn.**

[Eingegangen am 24. Juli 1933.]

Für fällungsanalytische potentiometrische Titrationsen lassen sich bekanntlich die verschiedenartigsten Umsetzungen verwerten, sofern nur wenigstens ein Teilvorgang Konzentrationsrichtig durch eine Elektrode angezeigt wird. Außer den Vorgängen, bei denen eine Hilfselektrode dieser Forderung entspricht — wie z. B. eine von Jod umgebene Platin-elektrode im Fall der Titration von Silber-Ion mit Halogen-Ion —, eignen sich hierfür besonders alle solchen Reaktionen, bei denen ein Metall als Indikatorelektrode auf die Konzentration seiner Ionen richtig an-spricht. Als potentialbildendes System wurde hierfür immer das System Metall/Metall-Kation in Betracht gezogen, mit dessen Hilfe es in der Tat auch gelingt, verschiedene Metall-Kationen, sowie die diese Kationen fällenden Anionen, bezw. die mit diesen Kationen Komplexverbindungen liefernden Anionen zu bestimmen. So lassen sich z. B. Silbersalze mit Chloriden, Bromiden, Jodiden, Rhodaniden oder Cyaniden unter Ver-wendung einer Indikatorelektrode aus Silber titrieren und ebenso um-gekehrt diese Halogen-, bezw. Pseudohalogen-Ionen mit Silbernitrat bei Benutzung einer Silberelektrode.

Nun gibt es aber außer dem erwähnten System Metall/Metall-Kation noch das potentialbildende System Metall/Metall-Anion, bei dem das Metall, als Indikatorelektrode verwendet, ebenfalls auf die Konzentration seiner

Anionen richtig anzusprechen vermag. Die prinzipielle Bedeutung dieses Systems für die potentiometrische Maßanalyse scheint bisher noch nicht erkannt worden zu sein. Es gibt eine große Zahl von Titrationsmöglichkeiten, wenn man die Anionen aller säurebildenden Metalle, auf deren Konzentration eine Elektrode aus diesem Metall richtig anspricht, als Fällungsmittel für die verschiedensten Kationen, mit denen sie schwerlösliche Verbindungen einzugehen vermögen, benutzt. Außerdem können umgekehrt diese Anionen mit Hilfe der ihnen entsprechenden Metallelektrode unter Verwendung eines geeigneten Kations als Fällungsmittel leicht der potentiometrischen Bestimmung zugänglich gemacht werden. So gelingt es, z. B., Chromat, Molybdat und Wolframat mit Bariumchloridlösung als Maßflüssigkeit bei Anwendung der jeweils zugehörigen Indikatorelektrode aus Chrom, Molybdän, bezw. Wolfram mit großer Genauigkeit potentiometrisch zu titrieren.

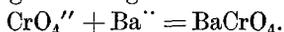
#### Versuchsordnung.

Als Vergleichselektrode dient eine Normal-Kalomel-Elektrode, die durch einen in einer Capillare endigenden Stromschlüssel mit dem Titriergefäß verbunden ist. Durch geeignet angebrachte Zuführungen und Hähne läßt sich der Stromschlüssel unter Umständen auch während des Versuchs mit n-KCl-Lösung durchspülen, die von einem über der Apparatur angebrachten Vorratsgefäß geliefert wird. Als Titriergefäß wird ein Kochkolben benutzt, der durch einen fünffach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Die Durchbohrungen des Stopfens dienen der Durchführung des Stromschlüssels, des Rührers, des bis 120° C zeigenden Thermometers, welches zugleich als Thermoregulator dient, der mit der Bürette verbundenen Zulauföhre für die Maßflüssigkeit, sowie der Elektrode. Als Bürette wird eine Mikrobürette angewendet, die 0,01 *ccm* abzulesen gestattet. Die Elektroden sind Drähte aus Molybdän, Wolfram und, da Chromdrähte nicht verfügbar sind, aus verchromtem V 2 A-Stahl. Zur Heizung des als Titriergefäß benutzten Kochkolbens dient ein elektrischer Ofen, der durch den oben erwähnten Regulator auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Nullinstrument ist ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $2,4 \cdot 10^{-7}$  Amp. je Skalenteil. Der Meßdraht aus V 2 A-Stahl liegt auf einer Walzenbrücke. Die Länge des Meßdrahtes ist in 1000 Teile eingeteilt. Der Brückenwiderstand beträgt 47 Ohm.

#### Die potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat- und Wolframat-Ion.

##### Chromat.

Die der Titration zugrunde liegende Reaktion ist:



Indikatorelektrode ist ein Draht aus verchromtem V 2 A-Stahl. Um

eine genügend rasche Potentialeinstellung zu erzielen, führt man die Titration bei etwa 95° C aus.

Die nachstehende Tab. 1 zeigt in Teilstrichen am Meßdraht den Verlauf der Titration einer Natriumchromatlösung mit einer etwa 0,1 n-Bariumchloridlösung, deren Faktor = 0,7164 ist.

Tabelle 1.

<i>ccm</i>	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 <i>ccm</i> berechnet	<i>ccm</i>	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 <i>ccm</i> berechnet
0,00	105		2,78	119,5	250
0,50	107	4	2,79	137,5	1800
1,00	108	2	2,80	139,0	150
1,50	109,5	3	2,81	140,5	150
2,00	110,5	2	2,82	141,0	50
2,50	112,0	4	2,85	142,0	33
2,60	113,0	10	2,90	143,0	20
2,70	113,5	5	3,00	144,0	10
2,75	115,0	30	4,00	147,0	3
2,77	117,0	100			

Der Verlauf einer solchen Titrationskurve ist in Abb. 35 wiedergegeben.

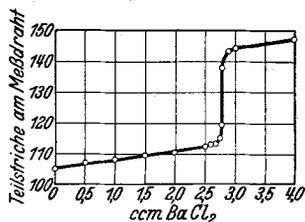


Abb. 35.

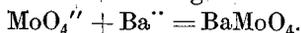
Titration von  $\text{CrO}_4''$  mit  $\text{Ba}''$ .

Beleganalysen:

Vorhanden: 11,60 mg $\text{CrO}_4''$	Gefunden: 11,60 mg $\text{CrO}_4''$
11,60 „ „	11,60 „ „
11,60 „ „	11,60 „ „
23,20 „ „	23,20 „ „

Molybdat.<sup>1)</sup>

Die Titration gründet sich auf folgende Reaktion:



<sup>1)</sup> Anm. bei der Korrektur: Über die Titration von Molybdat mit Blei- oder Quecksilber(1)-perchlorat siehe auch P. Dickens und R. Brennecke, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf **14**, 249 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1325 (1933).

Indikatorelektrode ist ein Molybdändraht. Die Titration wird bei 95° C ausgeführt, um die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung zu beschleunigen. Tab. 2 gibt den Titrationsverlauf in Teilstrichen am Meßdraht wieder für eine Titration von Natriummolybdat mit einer etwa 0,1 n-Bariumchloridlösung, deren Faktor = 0,7164 ist.

Tabelle 2.

<i>ccm</i>	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 <i>ccm</i> berechnet	<i>ccm</i>	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 <i>ccm</i> berechnet
0,00	35,0	2	2,73	47,0	250
0,50	36,0	2	2,74	49,5	250
1,00	37,0	3	2,75	73,0	2350
1,50	38,5	2	2,76	75,5	250
2,00	39,5	3	2,77	77,0	150
2,50	41,0	10	2,78	78,0	100
2,60	42,0	15	2,80	78,5	25
2,70	43,5	50	3,00	79,5	5
2,72	44,5		4,00	82,0	2,5

Abb. 36 stellt eine derartige Titrationskurve dar.

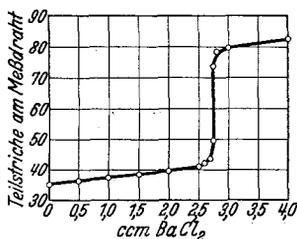


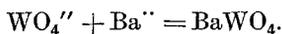
Abb. 36.  
Titration von MoO<sub>4</sub>'' mit Ba<sup>..</sup>.

Beleganalysen:

Vorhanden:	9,46 mg Mo	Gefunden:	9,45 mg Mo
	9,46 „ „		9,45 „ „
	18,92 „ „		18,91 „ „

Wolframat.

Die Reaktion ist:



Indikatorelektrode ist ein Wolframdraht. Titrationstemperatur: 95° C. Einen typischen Titrationsverlauf zeigt Tab. 3 (S. 400) in Teilstrichen am Meßdraht. Titriert wurde Natriumwolframat mit der oben angegebenen Bariumchloridlösung.

Tabelle 3.

<i>ccm</i>	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 <i>ccm</i> berechnet	<i>ccm</i>	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 <i>ccm</i> berechnet
0,00	181	2	2,78	192	200
0,50	182	2	2,79	218	2600
1,00	183	2	2,80	219,5	150
1,50	184	2	2,81	220,5	100
2,00	184,5	1	2,82	221,0	50
2,50	186,5	4	2,85	222,0	33
2,60	187,0	5	2,90	222,5	10
2,70	187,0	0	3,00	223,5	10
2,75	188,5	30	4,00	226,0	2,5
2,77	190,0	75			

Abb. 37 gibt einen solchen Titrationsverlauf wieder.

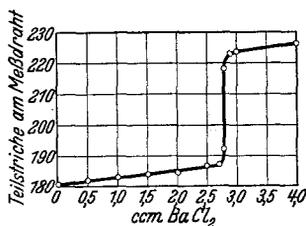


Abb. 37.

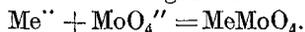
Titration von  $\text{WO}_4''$  mit  $\text{Ba}''$ .

Beleganalysen:

Vorhanden: 18,40 mg W	Gefunden: 18,39 mg W
18,40 , ,	18,45 , ,
36,80 , ,	36,78 , ,

**Natriummolybdatlösung als Maßflüssigkeit für die potentiometrische Titration von Barium-, Strontium-, Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Mangan-Ion.**

Mit den angeführten Kationen liefert Natriummolybdat schwerlösliche Verbindungen nach dem allgemeinen Schema



Diese Reaktionen lassen sich zur potentiometrischen Bestimmung der betreffenden Kationen benutzen, da eine Molybdänelektrode Konzentrationsrichtig auf Molybdat-Ion anspricht. Barium-, Strontium-, Blei- und Cadmium-Ion werden am besten bei einer Temperatur von etwa 95° C titriert, damit die Potentialeinstellung rasch genug erfolgt; für die Titration von Kupfer- und Mangan-Ion erwies sich die Zimmer-

temperatur als günstiger. Ferner fanden wir, daß ein Zusatz von wenigen Tropfen einer etwa 2 n-Natriumacetatlösung zu der Kupfersalzlösung zur Erzielung guter Resultate bei der Titration von Kupfersalzen erforderlich ist, da dadurch die schwach saure Reaktion der Kupfersalze abgestumpft wird. Infolge der etwas geringeren Schwerlöslichkeit von

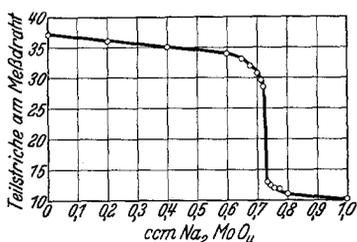


Abb. 38.

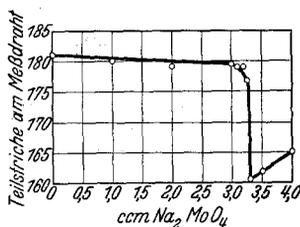
Titration von Ba<sup>++</sup> mit MoO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Abb. 39.

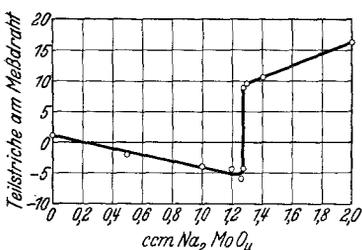
Titration von Sr<sup>++</sup> mit MoO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Abb. 40.

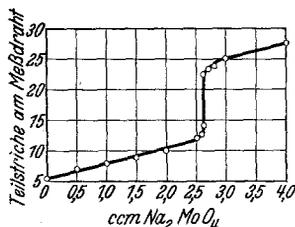
Titration von Pb<sup>++</sup> mit MoO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Abb. 41.

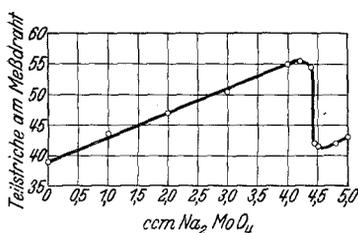
Titration von Cu<sup>++</sup> mit MoO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Abb. 42.

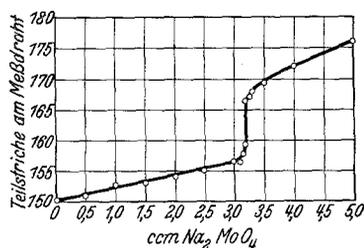
Titration von Cd<sup>++</sup> mit MoO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Abb. 43.

Titration von Mn<sup>++</sup> mit MoO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Strontiummolybdat und Manganmolybdat setzt man vorteilhafterweise bei der Titration von Strontium und Mangan etwa 20–30 ccm Alkohol zu der ungefähr 60–70 ccm betragenden Gesamtflüssigkeitsmenge zu. Trotzdem erfolgt bei der Titration des Strontiums die Einstellung des Potentials verhältnismäßig langsam. Die Titrationskurven sind in den Abbildungen 38 bis 43 dargestellt.

## Beleganalysen:

	Vorhanden	Gefunden
Ba <sup>++</sup> :	9,84 mg	9,88 mg
	9,84 „	9,88 „
	9,84 „	9,88 „
	19,68 „	19,63 „
Sr <sup>++</sup> :	19,68 „	19,76 „
	28,39 „	28,41 „
	28,39 „	28,41 „
Pb <sup>++</sup> :	28,39 „	28,41 „
	26,00 „	26,01 „
	26,00 „	26,01 „
Cu <sup>++</sup> :	26,00 „	26,01 „
	16,84 „	16,60 „
	16,84 „	16,60 „
Cd <sup>++</sup> :	16,84 „	16,60 „
	35,52 „	35,44 „
	35,52 „	35,55 „
Mn <sup>++</sup> :	35,52 „	35,55 „
	24,00 „	23,87 „
	24,00 „	23,87 „
	24,00 „	23,98 „

### Natriumchromat und Natriumwolframat als Maßflüssigkeiten für die potentiometrische Titration.

Die Lösungen von Natriumchromat und Natriumwolframat lassen sich für die potentiometrische Maßanalyse ebenfalls vorzüglich als Maßflüssig-

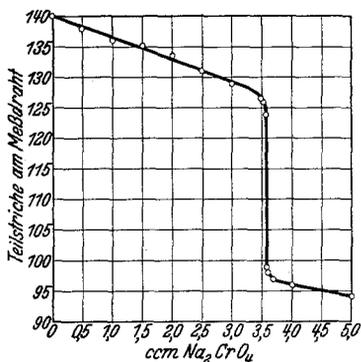


Abb. 44.

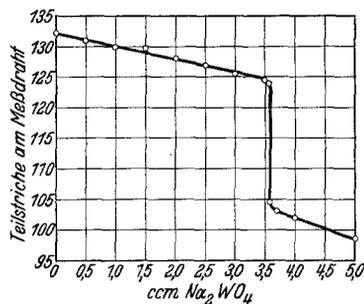
Titration von Ba<sup>++</sup> mit CrO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Abb. 45.

Titration von Ba<sup>++</sup> mit WO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

keiten anwenden, da Indikatorelektroden aus Chrom, bzw. Wolfram auf die Konzentration von Chromat-, bzw. Wolframat-Ionen richtig

ansprechen. In den Abbildungen 44 und 45 (S. 402) seien als Beispiele vorläufig nur je eine Titration von Barium mit Natriumchromat, bezw. Natriumwolframat graphisch dargestellt. Beide Analysen werden am besten bei 95° C ausgeführt. Die Potentialeinstellung erfolgt in beiden Fällen sehr gut und verhältnismäßig schnell.

## Beleganalysen:

	Vorhanden	Gefunden
Ba <sup>++</sup> titriert mit CrO <sub>4</sub> <sup>''</sup> :	49,20 mg	49,17 mg
	49,20 „	49,17 „
	49,20 „	49,17 „
	98,40 „	98,35 „
	98,40 „	98,35 „
Ba <sup>++</sup> titriert mit WO <sub>4</sub> <sup>''</sup> :	49,20 „	49,17 „
	49,20 „	49,17 „
	49,20 „	49,17 „
	98,40 „	98,35 „
	98,40 „	98,35 „

Ebenso läßt sich eine Reihe anderer Kationen mit Hilfe von Chromat- und Wolframat-Ionen und unter Anwendung einer Chrom-, bezw. Wolframelektrode potentiometrisch titrieren. Hierüber, sowie über die Möglichkeit, mehrere Metalle nebeneinander nach dieser Methode zu bestimmen, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden<sup>1)</sup>.

*Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

## Die titrimetrische Bestimmung von Perchloraten.

### Ein Beitrag zur Mikroanalyse des Kaliums.

Von

Adolf Bolliger.

[Eingegangen am 29. Juli 1933.]

Trotz der immer wieder hervorgehobenen Mängel wird auf biologischem Gebiet das Kalium meistens als Kaliumnatriumkobaltnitrit bestimmt. Die Bestimmung als Perchlorat wird wenig ausgeführt, da sowohl die Wägung des Niederschlags als auch die notwendige Entfernung der Sulfate als zu umständlich empfunden wird. Da jedoch die nasse Veraschung von biologischem Material mit Perchlorsäure Vorteile aufweist<sup>2)</sup>, wurde eine titrimetrische Methode ausgearbeitet, die die erwähnten Nachteile nicht besitzt und die vor allem mikrochemisch verwendet werden kann.

<sup>1)</sup> In dieser Mitteilung sollen auch die genauen Umschlagspotentiale  $\epsilon_T$  für die colorimetrischen Titrations angeben werden.

<sup>2)</sup> A. Bolliger, The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science **10**, 57 (1932).