

Elektrometrische Titrationsen mit Metalloxydelektroden.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 404.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Jules Friedli, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus **Marbach** (Luzern).

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell.

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur.

Weida i. Thür. 1925.

Druck von Thomas & Hubert.
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.**

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1923 bis November 1924 im analytisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell,

für die Anregung und die stete wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Zur elektrometrischen Titration von Wasserstoffionen wird gewöhnlich die Wasserstoffelektrode verwendet. Als Indikator für Hydroxylionen eignet sie sich dagegen nicht so gut, da die Einstellung des Gleichgewichtes in alkalischer Lösung nur sehr langsam erfolgt. Erst kürzlich machte Aten¹ von neuem auf diese Tatsache aufmerksam. Er findet bei seinen Versuchen, daß eine Wasserstoffelektrode, welche aus normaler NaOH in 0,01 n-NaOH übergeführt wird, mehr als eine Stunde braucht, um ihr Gleichgewichtspotential zu erreichen. Sie braucht ebenfalls eine gewisse Zeit zur Einstellung, wenn man sie aus alkalischer in saure Lösung überführt oder umgekehrt, während sie in saurer Lösung auch bei erheblicher Konzentrationsänderung sich sehr rasch einstellt. Die Verwendung einer solchen Elektrode ist dadurch für die Titration alkalischer Lösungen unpraktisch. Zweckmäßiger wäre eine Oxydelektrode, die mit den Hydroxylionen der Lauge ins Gleichgewicht tritt.

Pinkhof² empfiehlt als Sonde für Hydroxylionen Quecksilber in gelbem Quecksilberoxyd. Diese Elektrode hat indessen keine Bedeutung erlangt, da sie nur bei Abwesenheit von Chloriden konzentrationsrichtig anspricht.

Janett³ führt einige orientierende Titrations mit einer Gold-Kupferlegierung aus, deren Oberfläche mit einer dünnen Oxydschicht überzogen ist. Diese Versuche zeigen, daß Kupferoxyd einen brauchbaren Indikator für Hydroxylion darstellt.

¹ C. 1924, II, 810.

² Vgl. E. Müller, *Elektrometrische Maßanalyse* (Leipzig 1923), S. 120.

³ Janett, *Dissertation E. T. H.* (Zürich 1922); siehe auch W. D. Treadwell, *Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists* 40, 399 (1924).

Uhl und Kestranek¹ empfehlen Antimon als Sonde für Neutralisationsreaktionen, wo Chloride in jedem Fall, Ammonsalze nur bei der Titration starker Säuren ohne Einfluß seien. Sie legen ihren Versuchen folgende Voraussetzungen zugrunde:

1. Das Metall muß hinreichend „edel“ sein, so daß es durch verdünnte Säuren nicht aufgelöst wird.
2. Es muß konzentrationsrichtig auf die Hydroxylionen „ansprechen“.
3. Das Oxyd muß ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt haben.

Ferner wird man mit Vorteil ein Metall verwenden, das ein Hydroxyd von amphoterem Charakter besitzt.

Der letzte Punkt ist offenbar kein prinzipielles Erfordernis. Die Autoren machen darauf aufmerksam, daß Titrationsen, ausgeführt mit einem Antimonstab in Gegenwart einiger Milligramme Sb_2O_3 unbrauchbar sind.

Beim Weglassen des Oxydes und Ausschluß der Luftkohlendensäure erhalten sie dagegen theoretische Werte.

Furman² verwendet als Indikator für Neutralisationsreaktionen glattes oder platinirtes Platin, gespült mit Sauerstoff oder Luft. Trotzdem das Potential einer solchen Sauerstoff- oder Luftelektrode veränderlich sei, werde es nach der Sättigung mit Gas genügend konstant, um den Verlauf der Titrationskurve nicht mehr zu beeinflussen.

Wegen ihrer einfachen Herstellung und bequemen Handhabung scheint die Kupferoxydelektrode, wie sie Janett verwendet, doch den Vorzug zu besitzen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell unternahm ich die Wirkungsweise von Oxydelektroden in analytischer und elektrochemischer Hinsicht einer näheren Untersuchung.

Als Indikatoren werden sich voraussichtlich die Oxyde von basischem Charakter möglichst edler Metalle am besten eignen.

Unter diesem Umstande werden Elektroden erhalten, deren Metall vom Elektrolyten nicht angegriffen wird, während das

¹ Wiener Monatshefte für Chemie 44, 29 (1923).

² Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2685 (1922).

Tabelle I.

No.	Formel	Temperatur ° C	Löslichkeit in Gramm Mol/Liter	Löslichkeits- produkt
1	Ag ₂ O	18	1,09 · 10 ⁻⁴	—
2	Ag ₂ O	19,96	0,90 · 10 ⁻⁴	1,52 · 10 ⁻⁸
3	PbO	19,96	7,6 · 10 ⁻⁴	—
4	PbO	18	5,55 · 10 ⁻⁵	—
5	HgO	25	2,40 · 10 ⁻⁴	4,0 · 10 ⁻²⁶ (5 a)
6	Al ₂ O ₃	18	0,92 · 10 ⁻⁵	—
7	ZnO	18	3,58 · 10 ⁻⁵	—
8	Zn(OH) ₂	18	5,60 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻¹⁴
9	CdO	18	3,74 · 10 ⁻⁵	—
10	Cd(OH) ₂	25	1,90 · 10 ⁻⁵	—
11	BiO(OH)	gew. Temp.	0,60 · 10 ⁻⁵ ?	—
12	Mn(OH) ₂	18	2,10 · 10 ⁻⁵	4,0 · 10 ⁻¹⁴
13	Ni(OH) ₂	gew. Temp.	1,37 · 10 ⁻⁴	—
14	Co(OH) ₃	gew. Temp.	2,80 · 10 ⁻⁵	—
15	CuO	18	6,86 · 10 ⁻⁵	—
16	Cu ₂ O	17	0,50 · 10 ⁻⁷	1,0 · 10 ⁻¹⁴
17	Cu(OH) ₂	17	3,00 · 10 ⁻⁷	1,0 · 10 ⁻¹⁹
18	FeO	18	—	1,64 · 10 ⁻¹⁴
19	Fe ₂ O ₃	18	—	1,1 · 10 ⁻³⁶
20	Au ₂ O	18	—	0,7 · 10 ⁻¹⁹
21	Au ₂ O ₃	18	2,40 · 10 ⁻¹²	9,0 · 10 ⁻⁴⁶

Literaturangaben:

- No. 1, 4, 6, 7, 9, 15: Remy und Kuhlmann, Z. analyt. Ch. 65, 161 (1924).
 No. 2 und 3: Böttger, Z. phys. Ch. 46, 604 (1903).
 No. 5: Schick, Z. phys. Ch. 42, 172 (1903).
 No. 5a: Allmand, Z. Elektroch. 16, 254 (1910).
 No. 8: Herz, Z. anorg. Ch. 23, 227 (1900).
 No. 10: Bodländer, Z. phys. Ch. 27, 66 (1898).
 No. 11, 13, 14: Almkvist, Z. anorg. Ch. 103, 239 (1918).
 No. 12: Sackur und Fritzmann, Z. Elektroch. 15, 845 (1909).
 No. 16 und 17: Allmand, Journ. Chem. Soc. 95, 2151 (1909).
 No. 18 und 19: E. Müller, Z. Elektrochem. 14, 77 (1908).
 No. 20: Abegg, Z. Elektroch. 13, 440 (1907).
 No. 21: Jirsa und Jellinek, Z. Elektrochem. 30, 534 (1924).

Oxyd des Metalls mit den Hydroxylionen der Lösung rasch ins Gleichgewicht tritt. Da die Spannungsreihe der Metalle keine ausreichende Wegleitung bietet zur Betrachtung der Eigenschaften der Metalloxyde und -Hydroxyde, ist man darauf angewiesen, die einzelnen Elektroden auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, um die bestgeeignete Sonde ausfindig zu machen.

Auf Grund der Löslichkeiten der Oxyde und Hydroxyde, die in vorstehender Tabelle I zusammengefaßt sind, darf man annehmen, daß die Oxyde der folgenden Metalle in erster Linie als taugliche Elektroden in Betracht kommen; nämlich Gold, Kupfer, Wismut, Quecksilber, Silber, Cadmium. Aber auch die Metalle der Eisen- und Platingruppe müßten brauchbare Oxydelektroden geben. Wie die Versuche zeigen, reproduzieren sich die Potentialwerte der Kupferoxyd- und Goldoxydelektrode entsprechend ihrer Schwerlöslichkeit am besten als Indikator-elektrode, während Silberoxyd und Cadmiumoxyd sich wenig eignen. Silberoxyd ist einerseits in Laugen ziemlich löslich, andererseits bildet sich beim Hinzutritt von Salzsäure sofort Silberchlorid. Dadurch ist es unmöglich, ein konstantes Gleichgewichtspotential zu erhalten.

Um das Metall gegenüber seinem Oxyd möglichst zurücktreten zu lassen, wurde als metallische Zuleitung ein Golddraht verwendet und auf diesem das Elektrodenmetall elektrolytisch niedergeschlagen. Durch Oxydation in der farblosen Bunsenflamme und bei Gold und Silber im Ozonstrom ließ sich das Metall in den meisten Fällen leicht in Oxyd überführen. Im folgenden soll nun das Verhalten der verschiedenen Elektroden eingehend beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

Zur Beobachtung des Titrationsverlaufes wurde die Poggen-dorfsche Kompensationsmethode verwendet. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer von Deprez-D'Arsonval mit 300 Ohm Spulenwiderstand. Zur Erlangung aperiodischer Ausschläge wurde es im Nebenschluß über einen veränderlichen Widerstand von 600 Ohm geschaltet. Als Gefällsdraht wurde eine 600 mm Meßbrücke mit 0,1 mm dickem Platiniridiumdraht verwendet. Als Hauptstromquelle diente eine Edisonzelle, als Vergleichselement ein Cadmium-Normal-Element. Ein Becherglas, in welches die Indikatorelektrode und eine einfache Rührvorrichtung¹ tauchten, diente als Titrationsgefäß, welches mit einer 1 n-Kalomelektrode durch einen elektrolytischen Stromschlüssel zu einem Element kombiniert wurde. Die beiden eintauchenden Schenkel des Stromschlüssels waren mit Stopfen aus gepreßtem Filtrierpapier versehen; als Zwischenelektrolyt diente eine gesättigte Kaliumsulfatlösung. Statt obiger Rührvorrichtung eignet sich ebensogut eine Gasrührung. Als Stromwender wurde eine Wippe eingeschaltet.

Die Kupferoxyd-Elektrode.

Die ersten orientierenden Versuche wurden mit folgender Elektrode ausgeführt. An einem Draht aus Feingold von 20 cm Länge und 0,5 mm Dicke wurde eine Spirale von

¹ Helv. Chim. Acta 2, 683 (1919).

3—4 cm Länge gebildet. Sie wurde mit einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung elektrolytisch verkupfert. Nach gutem Spülen mit destilliertem Wasser wurde die Spirale in einem Glasrohr unter Durchleiten eines lebhaften Sauerstoffstromes langsam auf 300° erhitzt und auf dieser Temperatur ungefähr 5 Minuten belassen. Die Oxydation des Kupfers erfolgte schon bei 150° zu schön grauschwarzem Oxyd, welches indessen leicht abblätterte. Besser haftend wird die Oxydschicht, wenn man vor der Verkupferung die Drahtoberfläche mit einer elektrolytischen Goldschicht überzieht und den hierauf verkupferten Draht in einer nichtleuchtenden Bunsenflamme oxydiert. Trotz dieser besseren Form reicht die Elektrode nur für zwei bis drei Titrationsen, da durch Einwirkung auch der verdünntesten Säure Lösung und Auflockerung der Schicht erfolgt, so daß dieselbe immer wieder erneuert werden muß. Es schien daher einleuchtend mit Gold- und Kupferlegierungen zu arbeiten, wie es Janett bereits getan hat, die 10—20%, Cu enthielten. Ich wählte eine Legierung, bestehend aus 82 Gewichtsprozenten Gold und 18 Gewichtsprozenten Kupfer. Diese wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Die entsprechenden Mengen Feingold und reines Kupfer wurden unter Durchleiten von Wasserstoff im elektrischen Ofen zusammen geschmolzen und das erhaltene Metallkorn zu einem dünnen Blatt von ca. 6 cm^2 Fläche ausgewalzt. Die Stromableitung erfolgte durch einen angeschweißten Golddraht. Die Elektrode wurde wieder in der Flamme erhitzt, bis die Oberfläche schön grauschwarz angelauten war. Mit dieser Elektrode wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, die die Brauchbarkeit derselben als Titrationsindikator bei der Neutralisation von Laugen und Säuren erwiesen.

Im folgenden seien einige Beispiele angeführt. Das Anfangsvolumen betrug gewöhnlich 100 ccm. Zu Beginn der Titration war die Indikatorelektrode jeweilen der negative Pol der Zelle, um dann während der Titration ihr Vorzeichen zu wechseln. Die unten angegebenen Potentialwerte stellen die E.M.K. der Vergleichselektrode gegen die Sonde dar.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl.
Elektrode: Cu O auf Golddraht. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,063	6	0,031	9,9	— 0,123
1	0,063	7	0,015	10,05	— 0,105
2	0,060	8	— 0,029	10,50	— 0,052
3	0,054	9	— 0,085	11	— 0,038
4	0,049	9,5	— 0,100	12	— 0,033
5	0,042	9,8	— 0,114	15	— 0,032

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,90 ccm HCl.

Methylorange braunrot 9,95 ccm HCl.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit
0,1 n-H₂SO₄. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: H₂.

ccm H ₂ SO ₄ :	E. M. K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E. M. K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E. M. K.:
0	0,089	7	0,047	11	— 0,143
1	0,086	8	0,025	12	— 0,129
2	0,082	9	— 0,052	13	— 0,121
3	0,078	9,8	— 0,104	14	— 0,114
4	0,073	10,0	— 0,164	16	— 0,106
5	0,067	10,2	— 0,206	18	— 0,099
6	0,059	10,5	— 0,163		

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,00 ccm H₂SO₄.

Methylorange braunrot 10,02 ccm H₂SO₄.

3a. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit
0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,052	7	0,000	10,5	— 0,115
1	0,047	8	— 0,037	11	— 0,110
2	0,042	9	— 0,052	12	— 0,107
3	0,037	9,8	— 0,087	13	— 0,104
4	0,034	9,9	— 0,095	15	— 0,102
5	0,027	10,05	— 0,108	17	— 0,102
6	0,017	10,20	— 0,115	20	— 0,095

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,05 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,05 ccm HCl.

3b. Rücktitration mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	— 0,095	7	— 0,102	10,05	— 0,132
1	— 0,096	8	— 0,107	10,5	— 0,055
2	— 0,096	9	— 0,120	11	— 0,031
3	— 0,096	9,3	— 0,126	12	— 0,009
4	— 0,096	9,6	— 0,132	14	0,000
5	— 0,097	9,8	— 0,136	16	+ 0,004
6	— 0,098	9,9	— 0,139	20	+ 0,009

Endpunkt 9,95 ccm NaOH.

Methylorange braunrot 9,95 ccm NaOH.

Beim Eintauchen der Kupferoxydelektrode in die Titrationsflüssigkeit dauert die Einstellung des Gleichgewichtes nach frischer Oxydation 3—5 Minuten, bei gebrauchten Elektroden erfolgt sie in etwas kürzerer Zeit. Während der Titration ist die Einstellung des Gleichgewichtes auf alkalischer Seite sehr rasch. In der Gegend des Neutralpunktes verlangsamt sich dieselbe merklich, die Ausschläge neigen sogar etwas zum Zurückfallen. Beim Neutralpunkt erfolgt mit dem ersten Tropfen überschüssiger Säure der Ausschlag auf die entgegengesetzte Seite, aber schon jetzt und erst recht mit zunehmender Azidität erfolgt die Einstellung langsamer, welches mit der Löslichkeit des CuO in Säure zusammenhängt. Daß wirklich CuO gelöst wird, kann nun deutlich mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Die Rührgeschwindigkeit übt nur im Gebiet des Neutralpunktes einen Einfluß auf die Größe der Galvanometerausschläge aus. Versuch 1 zeigt deutlich, daß der elektrometrische Endpunkt mit dem Sollwert für Methylorange übereinstimmt. Titriert man mit Schwefelsäure, so erfolgt eine kleine Verzögerung der rückläufigen Bewegung der Galvanometerausschläge. Versuch 3 illustriert die Reversibilität der CuO-Elektrode. Der Endpunkt ist etwas undeutlich, besonders bei der Titration NaOH mit HCl, weil die aktive Substanz der achtmal gebrauchten Elektrode durch die Wirkung der Säure merklich aufgelöst worden war.

In wässriger Lösung besteht also der beobachtete Potentialverlauf in einem raschen Abfall bis zum Neutralpunkt. Mit dem ersten überschüssigen Tropfen Säure erhält man wieder einen Potentialanstieg, der mit zunehmender Azidität sich einem fast konstanten Wert nähert. Eine wesentlich andere Titrationskurve liefert die Kupferoxyd-Elektrode in alkoholischer Lösung, indem dieselbe einen deutlich bilogarithmischen Charakter annimmt, worin der Endpunkt durch eine Wendetangente gegeben ist. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist während der ganzen Titration sehr gut, nur bei großer Azidität macht sich eine kaum merkliche Verlangsamung geltend. Die Löslichkeit des CuO muß durch den Alkoholzusatz stark herabgesetzt werden, wodurch die Empfindlichkeit der Elektrode eine Steigerung erfährt. Anschließend muß noch bemerkt werden, daß in vereinzelt Fällen der bilogarithmische Charakter nicht so ausgeprägt war, indem auf der sauren Seite eine zu rasche Verflachung der Kurve eintrat; manchmal zeigte sich sogar eine ganz schwache Neigung zum Zurückfallen der Ausschläge, besonders bei schlecht oxydierten Elektroden.

Bei den folgenden Titrationen in alkoholischer Lösung war die Sonde am Anfang immer der negative Pol der Zelle, um dann im Laufe der Titration das positive Vorzeichen anzunehmen.

4. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96%ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: H₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,111	8	0,090	11	— 0,212
2	0,111	9	0,056	12	— 0,238
4	0,108	9,8	0,021	13	— 0,247
5	0,104	10,0	— 0,117	14	— 0,253
6	0,101	10,2	— 0,173	16	— 0,259
7	0,097	10,5	— 0,190	20	— 0,264

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,95 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange 9,95 ccm HCl.

5. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,096	8	0,072	10,1	— 0,221
2	0,093	9	0,047	10,2	— 0,238
4	0,089	9,5	— 0,031	10,5	— 0,253
5	0,087	9,8	— 0,069	11	— 0,259
6	0,083	9,92	— 0,129	12	— 0,264
7	0,079	10,0	— 0,157	17	— 0,267

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,00 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange 10,05 ccm HCl.

6. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-H₂SO₄. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: H₂.

ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:
0	0,116	8	0,090	11	— 0,106
2	0,112	9	0,057	12	— 0,116
4	0,109	9,8	0,031	13	— 0,121
5	0,105	10,0	0,004	14	— 0,126
6	0,102	10,25	— 0,078	16	— 0,131
7	0,098	10,5	— 0,095	20	— 0,143

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,08 ccm H₂SO₄.

Sollwert für Methylorange 10,05 ccm H₂SO₄.

Bei den Versuchen 4 bis 6 zeigt die Titrationskurve einen bilogarithmischen Verlauf, wobei der durch die Wendetangente erhaltene Endpunkt genau mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. In Versuch 6 ist die Elektrode etwas weniger empfindlich, weil die Aktivität der Schicht durch zwei vorhergehende Titrations merklich abgeschwächt wurde.

Als weitere Versuche über die Empfindlichkeit des Kupferoxyds als Indikator für Hydroxylionen lasse ich einige Titrations mit 0,01 n- und 0,001 n-Lösungen folgen.

Das Anfangsvolumen war wieder 100 ccm. In wässriger Lösung war die Sonde während der ganzen Titration der positive Pol, während sie in alkoholischer Lösung (Versuch 10) zu Beginn negativ war, um dann auch das positive Vorzeichen anzunehmen.

7. Titration von 10 ccm 0,01 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,01 n-HCl.
 Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,086	7	0,095	10,7	0,117
1	0,088	8	0,096	10,9	0,120
2	0,088	9	0,099	11,1	0,121
3	0,089	10	0,104	11,5	0,122
4	0,090	10,2	0,107	12	0,123
5	0,092	10,3	0,109	15	0,127
6	0,094	10,5	0,114	20	0,130

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,3 ccm HCl.

Methylrot schwach violett 10,3 ccm HCl.

8a. Titration von 10 ccm 0,01 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit
 0,01 n-H₂SO₄. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:
0	0,092	8	0,119	10,5	0,131
2	0,099	9	0,125	11	0,126
4	0,106	9,8	0,130	12	0,111
6	0,112	10,0	0,131	13	0,102
7	0,115	10,2	0,131	20	0,096

Elektrometrischer Endpunkt . . . undeutlich.

Methylrot schwach violett 10,20 ccm H₂SO₄.

8b. Rücktitration mit 0,01 n-NaOH.

ccm NaOH:	E.M.K.:	ccm NaOH:	E.M.K.:	ccm NaOH:	E.M.K.:
0	0,096	8	0,131	11	0,120
2	0,106	9	0,137	13	0,080
4	0,115	9,5	0,136	15	0,059
6	0,122	9,8	0,131	17	0,049
7	0,127	10,0	0,127	20	0,037

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,90 ccm NaOH.

Methylrot farblos 9,85 ccm NaOH.

9. Titration von 10 ccm 0,01 n-HCl + 90 ccm H₂O mit 0,01 n-NaOH. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,155	9,2	0,146	10	0,123
3	0,155	9,4	0,141	10,5	0,120
6	0,155	9,7	0,135	11	0,116
8	0,153	9,8	0,129	13	0,095
9	0,148	9,9	0,127	17	0,045

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,75 ccm NaOH.

Methylrot farblos 9,85 ccm NaOH.

10. Titration von 10 ccm 0,01 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,01 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,080	7	0,000	11	— 0,136
1	0,076	8	— 0,047	12	— 0,152
2	0,071	9	— 0,059	13	— 0,159
3	0,064	9,8	— 0,081	14	— 0,161
4	0,058	10,05	— 0,088	16	— 0,166
5	0,045	10,2	— 0,093	18	— 0,169
6	0,015	10,5	— 0,111	20	— 0,172

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,45 ccm HCl.

Sollwert für Methylrot 10,25 ccm HCl.

11. Titration von 10 ccm 0,001 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,001 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,173	9	0,180	13	0,203
2	0,174	9,5	0,182	15	0,206
4	0,174	9,7	0,182	16	0,218
6	0,175	10,0	0,182	18	0,228
7	0,176	11,0	0,186	20	0,236
8	0,178	12,0	0,192		

Elektrometrischer Endpunkt . . . nicht erkennbar.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß in 0,01 n-Lösungen in der Regel noch deutliche Endpunkte erhalten werden. Die Kupferoxydelektrode liegt demnach mit ihren Indikatoreigenschaften zwischen Methylrot und Phenolphthaleïn. Die Verschiebungen der Endpunkte in den Titrationsen 8 und 10 wurden durch Störungen und zu rasches Zufließenlassen der Säure verursacht.

Die bei den 0,1 n-Lösungen übliche Form der Titrationskurve ist entsprechend der Abnahme der Empfindlichkeit nicht mehr so ausgesprochen deutlich. Die Spitze, die in wässriger Lösung auftritt, ist auch bei frisch oxydierten Elektroden ganz verflacht; bei gebrauchten Elektroden tritt sogar in der Regel die bilogarithmische Form der Kurve auf, die bei Alkoholzusatz noch viel ausgeprägter wird. Bei 0,001 n-Lösungen erhält man nur eine schwach ansteigende Linie, in der sich das Gebiet des Neutralpunktes durch eine kaum bemerkbare Richtungsänderung kennzeichnet. Auffallend ist gegenüber den Titrationsen von 0,1 n- und 0,01 n-Lösungen der starke Potentialanstieg auf der sauren Seite. Die Einstellung war während der ganzen Titration langsam. Um ein möglichst vollständiges Bild über das Verhalten der Kupferoxydelektrode zu erhalten, wurden noch eine Reihe von Versuchen mit anderen Zusätzen ausgeführt, von denen ich je ein Beispiel folgen lasse.

Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Aceton mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu (zu Beginn der Titration negativ). Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,177	7	0,058	10,12	— 0,226
1	0,166	8	— 0,013	10,2	— 0,246
2	0,145	9	— 0,059	10,5	— 0,269
3	0,110	9,5	— 0,082	11	— 0,305
4	0,119	9,8	— 0,108	12	— 0,324
5	0,116	9,9	— 0,130	13	— 0,333
6	0,104	10,0	— 0,160	17	— 0,325

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,03 ccm HCl.
Sollwert für Methylorange 10,05 ccm HCl.

Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 70 ccm H₂O + 20 ccm Äther mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu (positiv). Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,006	7	0,042	10,1	0,153
1	0,015	8	0,048	10,2	0,147
2	0,021	9	0,057	10,5	0,139
3	0,023	9,5	0,105	11	0,135
4	0,027	9,8	0,120	12	0,125
5	0,031	9,9	0,124	15	0,118
6	0,037	10,0	0,134	20	0,115

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,10 ccm HCl.
Sollwert für Methylorange 10,05 ccm HCl.

Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 70 ccm H₂O + 20 ccm Amylalkohol mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu (immer positiv). Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,008	9,8	0,128	10,6	0,155
3	0,018	9,9	0,133	11	0,163
6	0,023	10,0	0,137	12	0,184
8	0,039	10,1	0,140	14	0,211
9	0,091	10,2	0,143	15	0,198
9,5	0,117	10,4	0,150	20	0,162

Elektrometrischer Endpunkt . . . nicht erkennbar.
Sollwert für Methylorange 10,05 ccm HCl.

Während bei aceton- und ätherhaltiger Lösung der elektrometrische Endpunkt mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, ist bei einem Zusatz von Amylalkohol kein Endpunkt erkennbar.

Die Acetonkurve weist entsprechend der Alkoholkurve bilogarithmischen Charakter auf. Unverständlich ist der Kurventeil am Anfang der Titration. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt nämlich erst bei zunehmender Neutralisation befriedigend rasch; vorher verhindern, trotz kräftiger Rührung, auftretende Störungen eine rasche Ablesung.

Bei Ätherzusatz ist es schwer, eine gute Durchmischung zu erhalten, so daß der Wassereinfluß auf die Elektrode vorherrschend ist. In der Titrationskurve tritt am Endpunkt wieder die bekannte Spitze auf.

Die CuO-Elektrode eignet sich wohl als Titrationselektrode, nicht aber als Indikator zur absoluten Bestimmung von Hydroxylionenkonzentrationen, denn das Potential der Elektrode ist von der Vorbehandlung derselben abhängig, wie man aus Tabellen II und III deutlich ersehen kann.

Die Potentiale zu Beginn der Titration variieren mit seltenen Ausnahmen innerhalb der Grenze von 30 Millivolts, während man am Neutralpunkt gar keine Übereinstimmung mehr findet. Trotz verschiedenartiger, sorgfältiger Versuche ist es nicht klar zu erkennen, ob die Dauer der Oxydation oder die Art derselben, sei es im Sauerstoffstrom oder in der Bunsenflamme, vorteilhafter seien zur Erhaltung eines konstanten Potentials.

Weiterhin ist aus Tabelle II zu ersehen, daß die Art der Rührung, sei es mechanische oder Rührung mit Sauerstoff oder Wasserstoff, ohne Einfluß auf die Anfangspotentiale ist, während im Gebiet des Neutralpunktes kein entscheidendes Urteil gegeben werden kann. Man könnte glauben, daß zur Rührung eingeblasener Sauerstoff aktivierend wirke; vergleichen wir aber mit Wasserstoff, sehen wir keinen deutlichen Unterschied im Potential. In alkoholischer Lösung machen sich diese Differenzen viel stärker geltend; leider lassen sich auch aus diesen Versuchen keine eindeutigen Schlüsse ziehen über die Wirkungsweise der Elektrode.

Tabelle II.

Potentiale verschieden hergestellter Elektroden in wässriger Lösung, bezogen auf die n-Kalomelektrode (0,283 Volt).

Ver- such No.	Zustand der CuO-Elektrode	Rührung	Potential zn Beginn der Titration Volt	Potential am Neutral- punkt Volt
60	Draht, in O ₂ oxydiert	mechanisch	+ 0,216	+ 0,357
44	Legierung, Flamme oxydiert . .	O ₂	+ 0,218	+ 0,455
50	Legierung, " "	mechanisch	+ 0,218	+ 0,420
58	Draht, in O ₂ oxydiert	mechanisch	+ 0,221	+ 0,406
24	Legierung, nicht frisch oxydiert	H ₂	+ 0,204	+ 0,387
49	Legierung, " " " "	O ₂	+ 0,205	+ 0,367
59	Draht, Flamme oxydiert	mechanisch	+ 0,229	+ 0,378
23	Legierung, " "	H ₂	+ 0,196	+ 0,488
22	Legierung, nicht frisch oxydiert	O ₂	+ 0,199	+ 0,413

Tabelle III.

Potentiale verschieden hergestellter Elektroden in alkoholischer Lösung, bezogen auf die n-Kalomelektrode (0,283 Volt).

Ver- such No.	Zustand der CuO-Elektrode	Rührung	Potential am Anfang der Titration Volt	Potential am Neutral- punkt Volt
25	Legierung, nicht frisch oxydiert	H ₂	+ 0,172	+ 0,400
52	Legierung, Flamme oxydiert . .	mechanisch	+ 0,133	+ 0,498
61	Draht, " " . .	O ₂	+ 0,105	+ 0,327
68	Legierung, nicht frisch oxydiert	mechanisch	+ 0,139	+ 0,458
76	Legierung, Flamme oxydiert . .	mechanisch	+ 0,187	+ 0,504

Zur Aufklärung der langsamen Einstellung des Gleichgewichts am Anfang der Titration wurden einige Zeitversuche ausgeführt, die in Tabelle IV zusammengestellt sind. Zu diesem Zwecke wurden die Potentialverschiebungen nach dem Eintauchen der Sonde längere Zeit beobachtet, teils ohne Rührung, teils mit Rührung. Für den Versuch 1 wurde die Elektrode neu verkupfert und in der Flamme oxydiert, während bei den Versuchen 2—4 die Elektrode jeweils nur frisch oxydiert wurde. Versuch 5 wurde mit einer Sonde ausgeführt, die nur über die Flamme gehalten wurde, bis die Oberfläche bronzegelb angelauten war. Die aktive Schicht bestand so aus einer Lösung von Cu₂O und Cu. Die angeführten Werte bedeuten die Einzelpotentiale der Sonde, bezogen auf die n-Kalomelektrode (0,283 Volt).

In allen Fällen beobachten wir eine langsame Abnahme des Potentials, die gewöhnlich nach 10—30 Minuten zum Stillstand kommt. Bei Versuch 5 zeigt sich ein viel negativeres Potential, als bei stark oxydierten Elektroden. Der Potentialabfall ist in der gleichen Zeit nur 25 Millivolts gegenüber rund 100 Millivolts bei den anderen Versuchen. Will man CuO nur als Titrationselektrode benutzen, so ist das Potential nach 3 bis 5 Minuten genügend konstant, um mit der Titration beginnen zu können.

Bekanntlich entstehen bei der Oxydation von Kupfer immer CuO und Cu₂O nebeneinander, das CuO allerdings im Über-

Tabelle IV.

Zeit in Minuten	No. 1 Elektrode schwarz, ohne Rührung beobachtet Volt	No. 2 Elektrode schwarz, ohne Rührung beobachtet Volt	No. 3 Elektrode schwarz, mechanische Rührung Volt	No. 4 Elektrode schwarz, mechanische Rührung Volt	No. 5 Elektrode gelbrot, mechanische Rührung Volt
0	+ 0,230	+ 0,270	+ 0,243	+ 0,242	+ 0,141
1	—	—	—	+ 0,214	+ 0,137
2	—	—	+ 0,221	—	—
3	—	—	—	+ 0,179	+ 0,130
4	—	+ 0,184	+ 0,202	—	—
5	—	—	—	+ 0,157	+ 0,128
6	—	+ 0,157	+ 0,188	—	—
8	—	—	—	+ 0,142	—
10	+ 0,099	+ 0,143	+ 0,179	+ 0,137	+ 0,124
20	—	—	+ 0,169	—	—
30	+ 0,088	+ 0,128	—	—	—
40	—	—	+ 0,168	—	—
45	—	+ 0,126	—	—	—
120	+ 0,101	—	—	—	—

schuß. Ich führte auch einige Titrationsen mit einer Elektrode aus, die nur bis zu gelbrot oxydiert war. Ein Beispiel soll das Verhalten der Cu_2O -Elektrode illustrieren.

Titration von 10 ccm 0,1 n NaOH + 90 ccm H_2O mit 0,1 n HCl.

Elektrode: 82% Au + 18% Cu (gelbrot), während der ganzen Titration positiv. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,182	9	0,115	11,0	0,074
2	0,178	10	0,076	11,2	0,064
4	0,171	10,5	0,073	12,0	0,056
5	0,167	10,7	0,093	13	0,067
6	0,160	10,8	0,106	14	0,074
7	0,152	10,9	0,094	17	0,081
8	0,141				

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,8 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,85 ccm HCl.

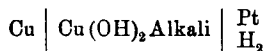
Zuerst fällt die E.M.K. bis gegen den Neutralpunkt, steigt dann langsam an bis zum Endpunkt, um mit dem ersten über-

schüssigen Tropfen von neuem abzufallen. Ein Vergleich mit dem Sollwert für Methylorange zeigt, daß der elektrometrische Endpunkt durch die zweite Spitze gegeben ist.

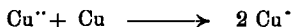
Über die Wirkung des Karbonateinflusses orientieren die Versuche im Anhang. Solange als das Hydroxylion die aktive Substanz darstellt, muß durch den Karbonatgehalt der Lauge notwendigerweise eine Verflachung der Titrationskurve entstehen, da die zweite Dissoziationskonstante $1,3 \cdot 10^{-11}$ immer noch wesentlich größer ist, als das Ionenprodukt des Wassers. Nur wenn CuCO_3 schwerer löslich wäre als Cu(OH)_2 , könnte eine Verflachung der Titrationskurve am Endpunkt ausbleiben. Das ist aber nicht zu erwarten, wenn man bedenkt, wie leicht das CuCO_3 hydrolytisch gespalten wird. In der Tat macht sich eine Verflachung der Kurve geltend bei Gegenwart von Karbonat in der Lauge.

Über das elektromotorische Verhalten von CuO und Cu(OH)_2 in alkalischer Lösung gibt uns Allmand¹ Aufschluß, der sehr genaue Messungen an Kupferoxydketten ausgeführt hat. Auf seine Ergebnisse soll kurz eingegangen werden.

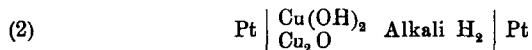
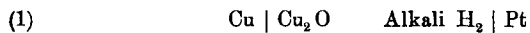
Bei Versuchen, das Löslichkeitsprodukt des kristallisierten Cu(OH)_2 zu bestimmen, konnten keine konstanten Werte erhalten werden für die E.M.K. der Kombination:



weil die positive Elektrode instabil ist, da in Gegenwart von Alkali die Reaktion:



auftritt. So läßt sich zeigen, daß beim Schütteln von Cu(OH)_2 mit überschüssigem, fein verteiltem Kupfer bei Gegenwart wässriger NaOH in wenigen Tagen vollständige Reduktion zu Cu_2O eintritt. Es wurden daher von Allmand die E.M.K. der stabilen Elemente:



¹ Journ. Chem. Soc. 95, 2151 (1909); 97, 603 (1910); 99, 840 (1911).

gemessen, wobei, wegen der Unzuverlässigkeit der Wasserstoffelektrode in alkalischer Lösung, Kalomel als Hilfselektrode verwendet wurde. Ebenfalls war die Verwendung von kristallisiertem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ notwendig, da kolloidale Materialien, wegen der stufenweisen Dehydratation in Alkali, undefinierte Resultate gaben. Neuerdings zeigt auch Losana¹, daß normales $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Gegenwart einer Flüssigkeit (Wasser, Alkali, Äthylalkohol) oder in trockenem Zustand, auf Grund der aufgenommenen Tensionskurven in Verbindungen mit 3—4 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder 8 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydratisiert.

Die von Allmand gefundenen Werte sind:

$$\text{E. M. K. der Zelle (1)} = 0,469 \text{ Volt} \quad (1)$$

$$\text{E. M. K. der Zelle (2)} = 0,738 \text{ Volt} \quad (2)$$

und

$$\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O} \quad 1 \text{ n-Alkali} = -0,344 \text{ Volt}$$

$$\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}(\text{OH})_2 \\ \text{Cu}_2\text{O} \end{array} \right. 1 \text{ n-Alkali} = -0,074 \text{ Volt.}$$

Aus 1. und 2. erhält man die Löslichkeitsprodukte:

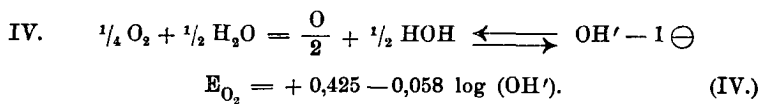
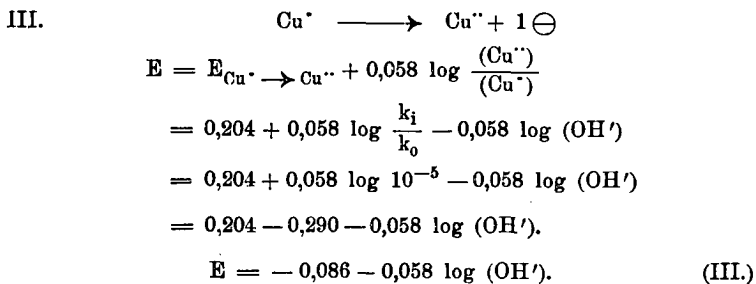
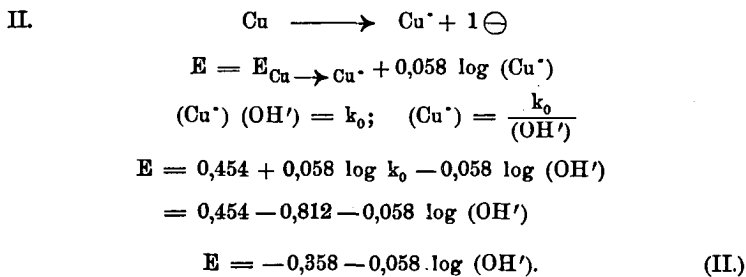
$$k_0 \text{ [für } \text{Cu}_2\text{O}] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$k_1 \text{ [für } \text{Cu}(\text{OH})_2] = 1,0 \cdot 10^{-19}.$$

Sofern die E.M.K. lediglich durch die Löslichkeit des Cupro- oder Cuprihydroxyds bedingt ist, wäre die bilogarithmische Form der ideale Verlauf der Titrationskurve. Die an der Sonde möglichen Reaktionen sind die folgenden:

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad & \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{++} + 2 \ominus \\ & \text{E} = \text{E}_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}} + \frac{0,058}{2} \log (\text{Cu}^{++}) \\ & (\text{Cu}^{++}) (\text{OH}')^2 = k_1, \quad (\text{Cu}^{++}) = \frac{k_1}{(\text{OH}')^2} \\ & \text{E} = 0,340 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_1}{(\text{OH}')^2} \\ & = 0,340 + 0,058 \log \frac{k_1^{1/2}}{(\text{OH}')} \\ & \text{E} = 0,340 + 0,058 \log 10^{-9,5} - 0,058 \log (\text{OH}') \\ & = 0,340 - 0,551 - 0,058 \log (\text{OH}'). \\ & \underline{\text{E} = -0,211 - 0,058 \log (\text{OH}').} \quad (\text{I.}) \end{aligned}$$

¹ Gazz. chim. italiana 53, 75 (1923).

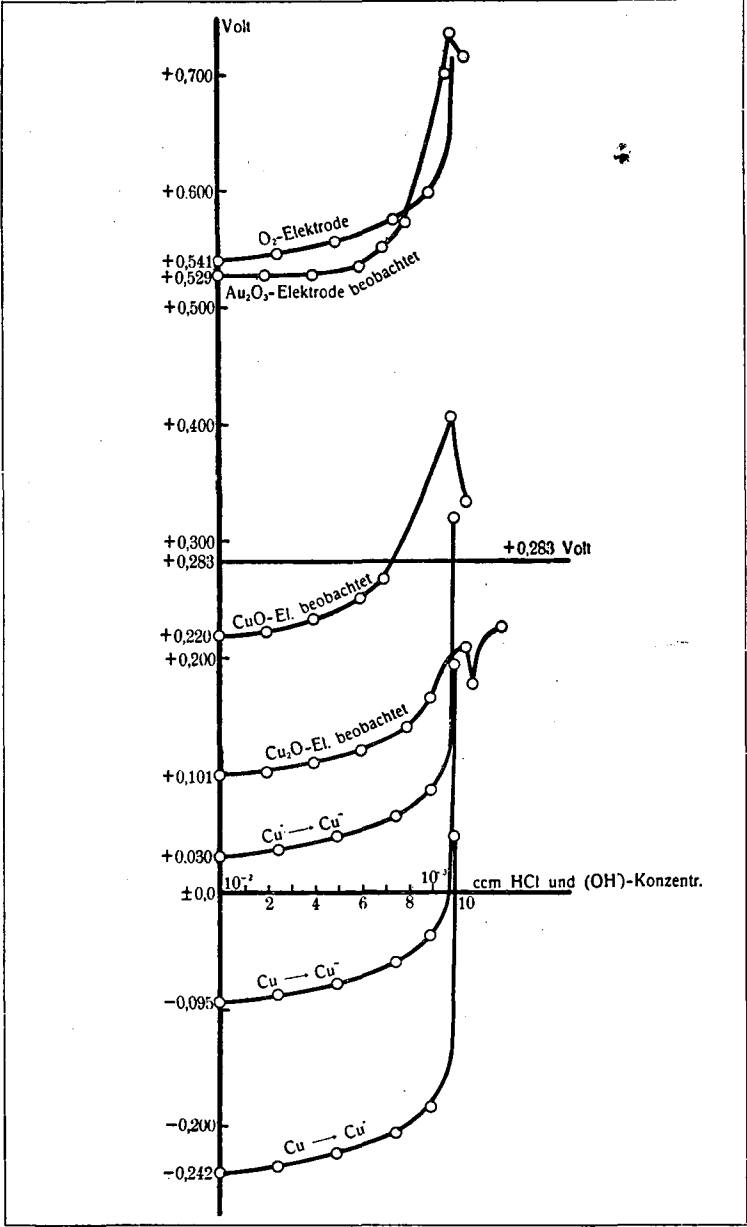


Durch Einsetzen der Hydroxylionenkonzentrationen in die Gleichungen I—IV, die während einer Titration durchlaufen werden, erhält man die berechneten Titrationskurven, die in nebenstehender Figur den beobachteten gegenüber gestellt sind. Die Potentialwerte der Sauerstoffelektrode können auch aus der E. M. K. der Knallgaskette berechnet werden.

Für das Anfangspotential erhält man, wenn $(\text{OH}') = 10^{-2}$ ist, $(\text{H}') = 10^{-12}$ und daraus

$$\begin{aligned}
 E_{\text{H}_2} &= 0 + 0,058 \log 10^{-12} \\
 &= 0 - 0,696 \\
 &= -0,696 \\
 E_{\text{O}_2} &= 1,237 + (-0,696) = \underline{+0,541 \text{ Volt.}}
 \end{aligned}$$

Auf analoge Weise findet man die anderen Werte der Kurve

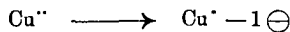


Die berechneten Kurven liegen gegenüber den beobachteten ziemlich viel negativer. Mit Berücksichtigung der Löslichkeitswerte von Remy und Kuhlmann¹, die für CuO $6,86 \cdot 10^{-5}$ finden, woraus:

$$P = (\text{Cu}^{++}) (\text{OH}')^2 = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

wird, rücken die berechneten Kurven den beobachteten sehr viel näher.

Um ein genaues Bild von der Wirkungsweise einer Kupferoxydelektrode zu erhalten, müßte man zunächst wissen, wie weit die Elektronenleitung in der Elektrode reicht und an welcher Stelle der Elektrizitätstransport durch die Ionen beginnt. Wenn man annimmt, daß wasserfreies CuO und Cu₂O noch elektronisch leiten, so hat man es mit einer Elektrode von praktisch konstanter Zusammensetzung zu tun. An der Berührungsfläche mit dem Elektrolyten wird dann Cupriion gebildet, entsprechend der Löslichkeit des CuO in Lauge. Man wird annehmen dürfen, daß sich rasch im Sinne der Reaktion:

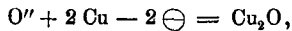


bei kathodischer Polarisierung Gleichgewicht mit dem Cuprohydroxyd einstellt.

Führen wir also der Elektrode negative Elektrizität zu, so bildet sie Cuproion und wird stabil, so wie an ihrer Oberfläche eine Schicht von gesättigtem Cuprohydroxyd entstanden ist. Für diesen Vorgang besitzt also die Elektrode eine praktisch beliebig große Kapazität. Wird dagegen die Elektrode von Anfang an anodisch polarisiert, so muß Sauerstoff oder ein Superoxyd auftreten, sofern kein Cu₂O vorhanden ist. Infolge der Löslichkeit des Sauerstoffs in der Elektrode wird jetzt die Gleichgewichtseinstellung sehr viel langsamer erfolgen. Das Potential der Elektrode wird sich in diesem Falle zwischen dem Cupripotential und dem Sauerstoffpotential in der betreffenden Lösung bewegen. Es ist nun aber nicht ausgeschlossen, daß das Kupferoxyd gemischte Leitfähigkeit besitzt; dann würde

¹ Z. analyt. Chem. 65, 161 (1924).

bei anodischer Polarisierung Sauerstoff aus dem CuO mit der noch vorhandenen Kupferunterlage reagieren nach dem Schema:



während umgekehrt bei kathodischer Polarisierung die Grenzschicht Cu|CuO nach der Lösung zu verschoben würde. Man hätte dann auch an der inneren Grenzschicht elektrolytische Veränderung anzunehmen.

Die Betrachtungen zeigen, daß die CuO-Elektrode in sehr komplizierter Weise reagieren kann und nur ausnahmsweise konzentrationsrichtig auf die Hydroxylionen anspricht, wohl aber ist wegen der geringen Löslichkeit der Kupferoxyde eine starke Änderung des Potentials in der Nähe des Neutralpunktes zu erwarten, das heißt, die CuO-Elektrode ist ein empfindlicher Indikator.

Aus dem Umstand, daß die beobachteten Potentialkurven wesentlich anodischer sind, als die unter I—III berechneten Kurven, kann man erkennen, daß gelöster Sauerstoff bei der Betätigung der CuO-Elektrode eine wesentliche Rolle spielt, ohne daß indessen Gleichgewicht mit dem Luftsauerstoff erreicht wird.

Das Potential ändert sich recht nahe logarithmisch mit der Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung.

Die Quecksilberoxyd-Elektrode.

Diese Indikatorelektrode läßt sich zweckmäßig herstellen, indem eine amalgamierte Spirale aus Feingolddraht vorsichtig im Sauerstoffstrom erhitzt wird; das gelbe Quecksilberoxyd entsteht auf diese Art sehr rasch und in gut haftender Form, während durch direktes Oxydieren in der Bunsenflamme das Quecksilber leicht verdampft und dadurch eine sehr mangelhafte Oxydschicht entstehen würde. Die Amalgamation kann entweder durch direkte Berührung mit Quecksilber oder durch Elektrolyse erfolgen.

Mit dieser Sonde, welche in wässriger und alkoholischer Lösung am Anfang der Titration immer der negative Pol der

Titrationzelle war, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, von denen ich je ein Beispiel folgen lasse.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-H₂SO₄.

Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:
0	0,036	7	— 0,015	10,2	— 0,227
1	0,029	8	— 0,038	10,3	— 0,232
2	0,026	9	— 0,105	10,5	— 0,236
3	0,021	9,5	— 0,128	11	— 0,240
4	0,016	9,8	— 0,150	12	— 0,244
5	0,007	10,0	— 0,174	14	— 0,243
6	— 0,003	10,1	— 0,203	20	— 0,237

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,00 ccm H₂SO₄.

Methylorange braunrot 10,02 ccm H₂SO₄.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-H₂SO₄. Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:	ccm H ₂ SO ₄ :	E.M.K.:
0	0,114	7	0,075	10,2	— 0,161
1	0,110	8	0,057	10,3	— 0,165
2	0,106	9	— 0,072	10,5	— 0,171
3	0,102	9,55	— 0,110	11	— 0,176
4	0,097	9,80	— 0,123	12	— 0,185
5	0,092	10,00	— 0,137	14	— 0,192
6	0,084	10,13	— 0,153	20	— 0,201

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,05 ccm H₂SO₄.

Sollwert für Methylorange 10,02 ccm H₂SO₄.

3 a. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,058	7	— 0,021	10,35	— 0,213
1	0,053	8	— 0,051	10,5	— 0,217
2	0,047	9	— 0,065	11	— 0,218
3	0,041	9,5	— 0,073	12	— 0,217
4	0,035	10,0	— 0,096	14	— 0,216
5	0,027	10,1	— 0,165	20	— 0,209
6	0,017	10,2	— 0,199		

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,03 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,05 ccm HCl.

3b. Rücktitration mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	— 0,209	9,5	— 0,214	12	— 0,053
2	— 0,210	9,8	— 0,211	13	— 0,043
4	— 0,211	10,0	— 0,193	14	— 0,036
6	— 0,213	10,5	— 0,098	16	— 0,030
8	— 0,214	11	— 0,072	20	— 0,021

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,00 ccm NaOH.

4. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,059	7	0,014	10,2	— 0,110
1	0,056	8	— 0,015	10,3	— 0,112
2	0,052	9,1	— 0,055	10,5	— 0,115
3	0,048	9,5	— 0,075	11	— 0,116
4	0,044	9,8	— 0,086	12	— 0,117
5	0,036	10	— 0,094	14	— 0,116
6	0,028	10,1	— 0,104	20	— 0,116

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,02 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,05 ccm HCl.

Zu diesem Versuch ist zu bemerken, daß die Elektrode wegen dreimaligen Gebrauchs ohne Neuoxydation etwas weniger empfindlich ist. Trotzdem ist der Endpunkt noch deutlich erkennbar.

Die angeführten Versuche zeigen, daß auch Quecksilberoxyd ein empfindlicher Indikator auf Hydroxylionen ist. Gegenüber der CuO-Elektrode hat sie den Nachteil, daß sie schon nach 2—3 Titrationsen unempfindlich wird und die HgO-Schicht deshalb immer wieder erneuert werden muß.

Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei frisch hergestellten Elektroden auf der alkalischen wie auf der sauren Seite befriedigend rasch. Der Verlauf der Kurve ist für wässrige wie alkoholische Lösung bilogarithmisch, nur verflacht der Ast auf der sauren Seite bei zunehmender Azidität sehr rasch zu einer Geraden; die Elektrode scheint, wie zu erwarten war, auf der sauren Seite rasch zu versagen. Daß die Elektrode

reversibel ist, zeigt Versuch 3, trotzdem die Rücktitration wegen zu raschen Zusatzes größerer NaOH-Mengen etwas zu wünschen übrig läßt.

Um einen Einblick in das Verhalten der HgO-Elektrode in verdünnten Alkalilaugen zu erhalten, lasse ich noch je ein Beispiel einer Titration von 0,01 n- und 0,001 n-NaOH folgen. Bei beiden Versuchen war die Indikatorelektrode während der ganzen Titration positiv.

Eine ausgezeichnet bilogarithmische Kurve wurde bei folgendem Versuch erhalten:

5. Titration von 10 ccm 0,01 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,01 n-HCl. Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,043	7	0,050	11	0,131
1	0,044	8	0,054	12	0,136
2	0,044	9	0,062	13	0,138
3	0,045	9,85	0,072	14	0,139
4	0,046	10,05	0,083	16	0,140
5	0,047	10,25	0,099	18	0,140
6	0,048	10,70	0,123		

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,25 ccm HCl.

Methylrot schwach rot 10,25 ccm HCl.

6. Titration von 10 ccm 0,001 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,001 n-HCl. Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,139	9	0,151	13	0,168
2	0,141	10	0,154	14	0,174
4	0,143	10,5	0,156	15	0,178
6	0,146	11	0,158	16	0,184
8	0,149	12	0,162	20	0,186

Endpunkt . . . nicht erkennbar.

Die Elektrode spricht in verdünnten Lösungen auf der sauren Seite viel besser an, als auf der alkalischen. Die Einstellung des Gleichgewichtes war während der ganzen Titration befriedigend. Der Endpunkt konnte weder mit Methylrot, noch

elektrometrisch festgestellt werden; er war in beiden Fällen undeutlich. Die Titration von 0,001 n-Lösungen ist auch mit der HgO-Elektrode nicht mehr einwandfrei.

Anschließend an diese Versuche lasse ich eine Zusammenstellung der Einzelpotentiale der Quecksilberoxydelektrode am Anfang der Titration und am Neutralpunkt, bezogen auf die 1 n-Kalomelektrode (+ 0,283 Volt), folgen.

Tabelle V.

No.	Zustand der HgO-Elektrode	Rüh- rung	Konzentra- tion der NaOH am Anfang	Potential am Anfang der Titration Volt	Potential am Neutral- punkt Volt
1	Draht, frisch oxydiert	O ₂	10 ⁻²	+ 0,246	+ 0,486
2	Draht, nicht frisch oxydiert	O ₂	10 ⁻²	+ 0,224	+ 0,387
3	Draht, frisch oxydiert	O ₂	10 ⁻²	+ 0,225	+ 0,448
4	Draht, nicht frisch oxydiert	O ₂	—	+ 0,169	+ 0,436
5	Draht, frisch oxydiert	O ₂	10 ⁻³	+ 0,326	+ 0,382
6	Draht, nicht frisch oxydiert	O ₂	10 ⁻⁴	+ 0,422	+ 0,439

Bei Versuch 4 wurde die 0,1 n-NaOH mit 90 cem Alkohol verdünnt.

Die HgO-Elektrode eignet sich nur als Titrationsselektrode, denn ihr Potential ist am Anfang der Titration wie am Neutralpunkt ganz vom Zustand der Elektrode abhängig. Die Schwankungen bewegen sich hingegen in engeren Grenzen als bei der CuO-Elektrode, so daß schließlich eine Schätzung der Hydroxylionenkonzentration noch möglich wäre. Bei Alkoholzusatz wird das Potential etwas negativer; bei abnehmender Hydroxylionenkonzentration positiver.

Über die E.M.K. der Elektrode



liegen in der Literatur abweichende Beobachtungen vor. Allmand¹, der diese Arbeiten einer kritischen Sichtung unterzogen hat, scheint es gelungen zu sein, diese Unstimmigkeiten

¹ Z. f. Elektrochemie 16, 254 (1910).

aufzuklären und die Elektrode Hg|HgO Alkali sogar als Standard-Alkalielektrode zu empfehlen. Diese Differenzen beruhen auf der verschiedenen Korngröße des Oxydes. HgO-Elektroden besitzen häufig ein mit der Zeit abnehmendes Potential, weil offenbar beim Stehen in der Lösung die kleineren Partikel auf Kosten der größeren verschwinden. Rotes und gelbes HgO sind nicht isomer, sondern unterscheiden sich nur durch die Korngröße. Der Energieunterschied zwischen den beiden Oxyden beträgt nur 0,2 Millivolt. Als Gleichgewichtswerte wurden bei 18° von Allmand erhalten (gegen die n-H₂-Elektrode):

Hg HgO 1 n-NaOH	+ 0,115 Volt
Hg HgO 1 n-KOH	+ 0,112 Volt
Hg HgO 0,1 n-Alkali	+ 0,168 Volt

und demnach für die Kette:

Hg HgO Alkali H ₂	+ 0,925 Volt.
--	---------------

Ausgehend von den Normalpotentialen

EP _{Hg₂^{..}} → 2 Hg	+ 0,775 Volt
EP _{Hg^{..}} → Hg	+ 0,835 Volt.

berechnet Allmand das Löslichkeitsprodukt des HgO zu

$$(Hg^{..}) (OH')^2 = 4 \cdot 10^{-26}.$$

Quecksilberoxydielektroden schwanken innerhalb weiter Grenzen, da das Hg₂O in Lauge die Tendenz zeigt, in HgO und Hg überzugehen. Das nach Abel¹ den Gleichgewichtszustand charakterisierende Verhältnis $\frac{Hg_2^{..}}{Hg^{..}} = 120$ stellt sich also auch in diesem Falle sehr rasch ein.

Die Wismutoxyd-Elektrode.

Als Träger für das Wismutoxyd diente wieder eine Golddrahtspirale von ca. 5 cm Länge. Die elektrolytisch hergestellte Wismutschicht wurde in einem lebhaften Sauerstoffstrom bei

¹ Z. anorg. Chem. 26, 361 (1901).

300—400° oxydiert. In der Wärme war die Oxydschicht braungelb; beim Erkalten nahm sie eine schön hellgelbe Farbe an. Die auf diese Weise hergestellte Elektrode gab nach zwei- bis dreimaligem Gebrauch immer noch eine ganz annehmbare Titrationskurve.

Bei den Titrationen 1 und 2 war die Indikatorelektrode während der ganzen Titration der positive Pol; in Versuch 3 dagegen im Anfang negativ.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl.
Elektrode: Bi₂O₃ auf Golddraht. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,063	7	0,073	11,0	0,163
1	0,066	8	0,078	11,2	0,168
2	0,068	9	0,089	11,5	0,175
3	0,070	10	0,111	12	0,180
4	0,071	10,5	0,127	13	0,186
5	0,071	10,7	0,134	14	0,187
6	0,071	10,9	0,151	20	0,189

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,85 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,90 ccm HCl.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl.
Elektrode: Bi₂O₃ auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,104	9	0,118	10,2	0,153
2	0,105	9,5	0,122	10,5	0,157
4	0,105	9,7	0,124	11	0,160
6	0,106	9,9	0,141	13	0,163
8	0,112	10,0	0,149	20	0,161

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,85 ccm HCl.

Methylorange braunrot 9,90 ccm HCl.

3. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Bi_2O_3 auf Golddraht. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,160	7	0,091	11,1	— 0,197
1	0,158	8	0,039	11,5	— 0,218
2	0,155	9	0,001	12	— 0,228
3	0,150	10	— 0,044	13	— 0,241
4	0,145	10,5	— 0,065	14	— 0,250
5	0,134	10,7	— 0,087	16	— 0,257
6	0,119	10,9	— 0,179	18	— 0,261

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,85 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange 10,90 ccm HCl.

Die Bi_2O_3 -Elektrode ist in wässriger und ganz besonders in alkoholischer Lösung ein viel empfindlicherer Indikator als die HgO -Elektrode. Alle drei Titrationen zeigen einen bilogarithmischen Kurvenverlauf; bei den Versuchen 1 und 3 verflacht jedoch der Kurvenast auf der sauren Seite etwas früh. Trotzdem kann man den Endpunkt deutlich erkennen. Es ist noch zu bemerken, daß Versuch 2 mit einer anderen NaOH ausgeführt wurde. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist auf der alkalischen und sauren Seite sehr gut, im Gebiet des Neutralpunktes etwas langsamer, besonders in alkoholischer Lösung. In Kurve 3 bemerkt man wieder deutlich den Sodeinfluß der NaOH.

Die Cadmiumoxyd-Elektrode.

Wenn man aus cyankalischer Lösung das Cadmium mit 4,8—5 Volt Klemmenspannung auf einen Draht aus Feingold niederschlägt und dieses in der Bunsenflamme zu dunkelbraunem Oxyd oxydiert, so erhält man ebenfalls eine Indikatorelektrode für Hydroxylionen, die aber wegen der zu großen Löslichkeit des Cadmiumoxydes in Säuren nur in alkoholischer Lösung reproduzierbar ist.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96%ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: CdO auf Golddraht; am Anfang negativ. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,163	7	0,122	11,5	— 0,035
1	0,160	8	0,086	12	— 0,045
2	0,156	9	0,064	13	— 0,051
3	0,152	10	0,057	14	— 0,063
4	0,148	10,7	0,050	16	— 0,090
5	0,142	10,9	0,026	18	— 0,118
6	0,136	11,1	0,000	20	— 0,150

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,85 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange 10,90 ccm HCl.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: CdO auf Golddraht; während der ganzen Titration positiv. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,052	7	0,053	11,1	0,048
1	0,052	8	0,055	11,5	0,053
2	0,052	9	0,061	13	0,081
3	0,052	10	0,063	16	0,127
4	0,052	10,5	0,063	20	0,142
5	0,051	10,7	0,063		
6	0,051	10,9	0,052		

Elektrometrischer Endpunkt . . . ca. 10,80 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,90 ccm HCl.

Die Titrationskurve von Versuch 1 zeigt einen schlechten bilogarithmischen Verlauf; der Neutralpunkt ist trotzdem noch gut zu erkennen. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist bei starker Alkalinität sehr gut, gegen den Neutralpunkt etwas langsam. Bei zunehmender Azidität kommt das Galvanometer nicht mehr zur Ruhe wegen der sehr raschen Lösung des Cadmiumoxyds.

In wässriger Lösung spricht die Elektrode auch auf der alkalischen Seite ganz schlecht an; das Cadmiumoxyd wird

schon vor dem Neutralpunkt teilweise gelöst, so daß kein stabiles Potential zu erhalten ist.

Die Cadmiumoxydelektrode eignet sich deshalb wegen der der ihr anhaftenden Mängel nur schlecht als Titrationselektrode.

Die Goldoxyd-Elektrode.

Die ersten orientierenden Versuche wurden mit einem 0,5 mm dicken Draht aus Feingold ausgeführt, an dem wieder eine 4 cm lange Spirale gebildet wurde. Um eine möglichst aktive Masse zu erhalten, wurde die glänzende Oberfläche mit einer matten braungelben Goldschicht überzogen, indem etwa 5 Minuten mit 1,3 Volt Klemmenspannung in einer Goldchloridlösung elektrolysiert wurde. Die gespülte, feuchte Spirale wurde hierauf während 30—40 Minuten in einem Ozonstrom aktiviert. Die so hergestellte Elektrode erwies sich als empfindlicher Indikator für Hydroxylionen bis ins saure Gebiet hinein. Auch diese Titrationsen wurden mit der weiter oben beschriebenen Apparatur ausgeführt.

Während die Indikatorelektrode für die Versuche 1—3 von Anfang an den positiven Pol der Titrationszelle bildete, war bei Versuch 4 durch den Alkoholzusatz die Potentialverschiebung so stark, daß die Elektrode zu Beginn negativ war.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl.
Elektrode: Goldspirale (³/₄ Stunde ozonisiert). Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,246	7	0,269	10,5	0,435
1	0,245	8	0,292	11	0,418
2	0,244	9	0,370	12	0,390
3	0,244	9,5	0,402	13	0,374
4	0,246	9,7	0,420	14	0,366
5	0,248	9,9	0,455	16	0,360
6	0,253	10,1	0,443	18	0,352

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,90 ccm HCl.
Methylorange braunrot 9,90 ccm HCl.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H_2O mit 0,1 n-HCl.
 Elektrode: Goldspirale (40 Minuten ozonisiert). Rührung:
 mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,305	7	0,329	11	0,448
1	0,304	8	0,364	12	0,451
2	0,304	9	0,452	13	0,450
3	0,303	9,72	0,539	15	0,452
4	0,302	9,9	0,616	17	0,453
5	0,310	10,0	0,641	20	0,454
6	0,315	10,5	0,444		

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,0 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,0 ccm HCl.

3. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H_2O mit 0,1 n- H_2SO_4 .
 Elektrode: Goldspirale (30 Minuten ozonisiert). Rührung:
 mechanisch.

ccm H_2SO_4 :	E. M. K.:	ccm H_2SO_4 :	E. M. K.:	ccm H_2SO_4 :	E. M. K.:
0	0,247	7	0,263	10,3	0,425
1	0,245	8	0,285	10,5	0,418
2	0,244	9	0,382	11	0,390
3	0,244	9,5	0,422	12	0,379
4	0,247	9,7	0,422	13	0,381
5	0,250	9,9	0,422	15	0,378
6	0,253	10,1	0,454	17	0,376

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,1 ccm H_2SO_4 .

Methylorange braunrot 10,15 ccm H_2SO_4 .

4. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96 % ig)
 mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Goldspirale (30 Minuten ozo-
 nisiert). Rührung: O_2 .

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,234	7	0,178	10,5	— 0,140
1	0,228	8	0,155	11	— 0,155
2	0,222	9	0,075	12	— 0,163
3	0,216	9,5	0,037	13	— 0,166
4	0,209	9,7	0,009	14	— 0,173
5	0,201	9,9	— 0,065	16	— 0,178
6	0,192	10,1	— 0,105	18	— 0,181

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,87 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange . . . 9,90 ccm HCl.

Das Verhalten der Goldoxydelektrode entspricht ganz dem der CuO-Elektrode. In wässriger Lösung erhält man als Endpunkt die Spitze; in alkoholischer Lösung ist der Neutralpunkt wieder durch die Wendetangente der bilogarithmischen Kurve gegeben. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist in wässriger Lösung am Anfang langsam, nachher ist sie mit abnehmender Alkalinität befriedigend rasch. In alkoholischer Lösung dagegen ist die Empfindlichkeit stark erhöht; die Einstellung des Gleichgewichtes läßt nichts zu wünschen übrig. Dem entsprechend macht sich kurz vor dem Neutralpunkt, ohne aber denselben zu verschieben, der Sodaeinfluß geltend, indem die zunehmende Steilheit der Kurve durch eine geringe Verflachung etwas abgeschwächt wird. In verdünnten Alkalien tritt wieder die schon beim Kupferoxyd beschriebene Verflachung der Kurve auf. 0,001 n-Lösungen können nicht mehr einwandfrei titriert werden.

Anschließend an diese Versuche wurde das Verhalten von Goldelektroden ohne Aktivierung oder mit Variationen in derselben studiert. Sorgfältig vergoldete Platindrahtnetze wurden entweder im Sauerstoff- oder Ozonstrom aktiviert, oder ohne Aktivierung zur Titration verwendet. In den Versuchen 5—8 war die Indikatorelektrode am Anfang immer der negative Pol.

5. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96%ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Pt-Drahtnetz, vergoldet, $\frac{3}{4}$ Stunde in einer O₂-Atmosphäre. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,182	7	0,148	10,1	— 0,164
1	0,179	8	0,122	10,3	— 0,176
2	0,177	9	0,096	10,5	— 0,185
3	0,175	9,5	0,021	11	— 0,192
4	0,170	9,8	— 0,066	12	— 0,197
5	0,164	9,9	— 0,077	14	— 0,201
6	0,156	10,0	— 0,138	16	— 0,209

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,95 ccm HCl.
Sollwert für Methylorange 10,10 ccm HCl.

6. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 100 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl.
 Elektrode: Pt-Drahtnetz, vergoldet, nicht aktiviert. Rührung:
 mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,005	9	— 0,073	10,5	— 0,166
2	0,003	9,5	— 0,155	11	— 0,167
4	— 0,001	9,9	— 0,162	12	— 0,166
6	— 0,003	10,0	— 0,165	14	— 0,162
7	— 0,010	10,1	— 0,165	20	— 0,161
8	— 0,033	10,2	— 0,166		

Elektrometrischer Endpunkt . . undeutlich.

Methylorange braunrot 10,00 ccm HCl.

7. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 100 ccm Alkohol (96% ig)
 mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Pt-Netz, vergoldet, nicht aktiviert.
 Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,165	9	— 0,070	10,2	— 0,170
2	0,156	9,5	— 0,090	10,5	— 0,182
4	0,149	9,8	— 0,112	11	— 0,189
6	0,133	9,9	— 0,134	12	— 0,197
7	0,120	10,0	— 0,152	14	— 0,218
8	0,093	10,1	— 0,160	20	— 0,242

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,90 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange 10,00 ccm HCl.

8. Titration von 10 ccm 0,1 NaOH + 100 ccm Alkohol (96% ig)
 mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Pt-Drahtnetz, 10 Minuten ozo-
 nisiert. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,171	9	— 0,068	10,2	— 0,175
2	0,166	9,5	— 0,089	10,5	— 0,186
4	0,158	9,7	— 0,102	11	— 0,199
6	0,149	9,9	— 0,125	12	— 0,212
7	0,137	10,0	— 0,152	13	— 0,223
8	0,110	10,1	— 0,167	15	— 0,233

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,95 ccm HCl.

Sollwert für Methylorange 10,00 ccm HCl.

Mit Ausnahme von Titration 6 wurden bei Aktivierung mit
 O₂ und sogar beim Verwenden einer reinen Goldelektrode ohne
 Aktivierung ganz annehmbare Kurven mit deutlichem End-

punkt erhalten. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte hingegen langsam, meistens wurde überhaupt keine völlige Ruhelage des Potentials beobachtet.

Eine sehr schöne, bilogarithmische Kurve wurde bei Titration 9 erhalten, die den Beweis für die Reversibilität der Elektrode erkennen läßt. Statt im trockenen Ozonstrom zu aktivieren, wurde die zu titrierende HCl einfach mit der gewöhnlichen Menge ozonhaltigem Wasser verdünnt.

9. Titration von 10 ccm 0,1 n-HCl + 90 ccm H₂O (ozonhaltig) mit 0,1 n-NaOH. Elektrode: Pt-Netz, vergoldet, nicht aktiviert. Rührung: mechanisch.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,780	9,5	0,703	10,3	0,062
2	0,772	9,7	0,685	10,5	0,027
4	0,765	9,9	0,637	11	— 0,004
6	0,756	10,0	0,562	12	— 0,023
8	0,739	10,1	0,421	13	— 0,035
9	0,724	10,2	0,107	16	— 0,050

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,15 ccm NaOH.

Methylorange braunrot 10,10 ccm NaOH.

Wenn man die Elektrode in der Weise aktiviert, daß man sie ohne Vorbehandlung in die Lösung taucht und diese mit ozonhaltigem Wasser verdünnt, zeigt sie sich auf der sauren Seite wenig stabil. Das Potential wird nicht so positiv, wie bei der Aktivierung der Elektrode im trockenen Ozonstrom. Ein Zusatz von Alkohol zeigt sich bei Anwesenheit von ozonhaltigem Wasser für die Titration ungünstig, die Potentiale werden instabiler.

10. Titration von 10 ccm 0,1 n-HCl + 90 ccm H₂O (ozonhaltig) mit 0,1 n-NaOH. Elektrode: Pt-Netz, vergoldet, nicht aktiviert. Rührung: mechanisch.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,822	9,5	0,818	10,3	0,431
2	0,810	9,8	0,784	10,5	0,398
4	0,812	9,9	0,736	11	0,359
6	0,813	10,0	0,689	12	0,330
8	0,817	10,1	0,518	13	0,313
9	0,820	10,2	0,461	16	0,287

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,05 ccm NaOH.

Methylorange braunrot 10,00 ccm NaOH.

Es wurden auch eine Serie Versuche ausgeführt mit einer blanken Goldspirale als Elektrode, ohne dieselbe irgendwie zu aktivieren. In wässriger wie alkoholischer Lösung erhält man bei langsamer Einstellung zum Teil schlechte, zum Teil gute Kurven, meistens aber ein Versagen auf der sauren Seite.

11. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Blanke Goldspirale, nicht aktiviert. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,006	9	0,096	10,2	0,129
2	0,015	9,5	0,110	10,4	0,130
4	0,023	9,8	0,116	11	0,129
6	0,033	9,9	0,118	12	0,124
7	0,043	10,0	0,120	13	0,120
8	0,058	10,1	0,125	16	0,112

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,08 ccm HCl (undeutlich).

Methylorange braunrot 10,05 ccm HCl.

12. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol (96 %ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Blanke Goldspirale, nicht aktiviert. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,160	9,5	— 0,027	10,3	— 0,140
2	0,151	9,7	— 0,050	10,5	— 0,145
4	0,141	9,8	— 0,063	11	— 0,153
6	0,126	9,9	— 0,084	12	— 0,046
7	0,118	10,0	— 0,096	13	— 0,071
8	0,100	10,1	— 0,124	14	— 0,075
9	0,052	10,2	— 0,138	16	— 0,088

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,03 ccm HCl.

Methylorange braunrot 10,05 ccm HCl.

Es ist auffallend, daß ein blanker Golddraht ohne irgend welche Aktivierung noch einen undeutlichen Endpunkt anzeigt. Bei den Platinnetzen ist es denkbar, daß bei der Abscheidung des Goldes, die unter Chlorentwicklung erfolgte, etwas Chlor eingeschlossen oder adsorbiert wurde. Die Annahme, daß Chlor aktivierend wirke, ist etwas unsicher, denn mit Elektroden, die längere Zeit mit Bromdampf in Berührung waren, wurden keine

empfindlicheren Ausschläge erhalten. Es scheint die Elektrode an sich schon genügend aktive Substanz an der Oberfläche zu besitzen, jedenfalls in Form von Oxyd oder gelöstem Sauerstoff.

Eine Zusammenstellung der Einzelpotentiale zeigt uns wieder die Abhängigkeit derselben von der Vorbehandlung der Elektrode (n-Kalomelektrode zu + 0,283 Volt angenommen).

Tabelle VI.

No.	Zustand der Elektrode	Rührung	Konzentration der NaOH am Anfang	Potential am Anfang der Titration Volt	Potential am Neutralpunkt Volt
1	Spirale, 45 Minuten ozonisiert . .	O ₂	10 ⁻²	+ 0,529	+ 0,738
2	" 40 " " " . .	mechanisch	10 ⁻²	+ 0,588	+ 0,925
3	" 30 " " " . .	"	10 ⁻²	+ 0,530	+ 0,737
4	" 30 " " " . .	O ₂	—	+ 0,049	+ 0,349
5	" nicht frisch ozonisiert . .	mechanisch	10 ⁻²	+ 0,459	+ 0,595
6	Pt-Netz, vergoldet, 45 Minuten O ₂	"	—	+ 0,101	+ 0,393
7	" " " nicht aktiv . .	"	10 ⁻²	+ 0,278	+ 0,449
8	" " " " " " . .	"	—	+ 0,118	+ 0,434
9	" " vergoldet, 10 Min. ozonisiert	"	—	+ 0,112	+ 0,423
10	Blanker Golddraht, nicht aktiv .	"	10 ⁻²	+ 0,289	+ 0,408
11	" " " " " " .	"	—	+ 0,123	+ 0,391
12	Pt-Netz, nicht aktiv, H ₂ O ozonhaltig	"	10 ⁻²	+ 0,223	+ 0,547
13	" " " " " " .	"	10 ⁻²	+ 0,334	+ 0,768

Versuche 4, 6, 8, 9 und 11 wurden mit Alkoholzusatz ausgeführt.

Die Figur auf Seite 27 zeigt wieder einen Vergleich von beobachteten Potentialen mit solchen einer reversiblen Sauerstoffelektrode, deren Anfangspotential zu +0,541 Volt und das Potential am Neutralpunkt zu +0,831 Volt berechnet wurden. Man sieht daraus, daß die ozonisierte Goldelektrode in wässriger Lösung metastabil gegenüber dem Luftsauerstoff wird. Durch einen Zusatz von Alkohol dagegen wird das Potential unter das Luftpotential herabgedrückt. Demnach erwiesen sich die Goldelektroden zwar allgemein als empfindliche Indikatoren, ohne aber ein scharf definiertes Einzelpotential zu besitzen; ein Umstand, der offenbar mit der Reaktionsträgheit des Sauerstoffs zusammenhängt. Die Goldelektroden scheinen gegenüber den anderen mit dem Minimum von aktiver Masse auszukommen.

Wenn auch eine direkte Berechnung von Hydroxylkonzentrationen aus den Potentialen der Kupferoxyd- und Goldoxydelektrode, wegen ihrer variablen Sauerstoffdrucke nicht möglich war, so zeigten doch die Titrationskurven sehr nahe logarithmischen Charakter. Zur Bestimmung von Hydroxylkonzentrationen wäre es also nötig, die erhaltenen Titrationskurven zu eichen, d. h. zu irgend einem Potentialwert die zugehörige Hydroxylkonzentration in einem besonderen Versuch zu bestimmen.

Bei den praktischen Anwendungen verwendete ich die Oxydelektroden nur als Titrationsindikatoren.

Praktische Anwendungen.

Titration von Alkalien und Säuren neben Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat.

Bekanntlich können die in der Alkalimetrie und Azidimetrie gebräuchlichen Farbenindikatoren zur Titration von Laugen und Säuren in Gegenwart stark gefärbter Agentien, z. B. starker Oxydationsmittel, nicht verwendet werden. Da sind die handlichen Oxydelektroden vorteilhafte Indikatoren, wie die folgenden Versuche zeigen.

Die Titrationsanordnung war die schon beschriebene mit dem Galvanometer als Nullinstrument. Die CuO-Elektrode war während der ganzen Titration der positive Pol der Zelle.

1 a. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 10 ccm 0,1 n-KMnO₄ + 80 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu.
Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,414	7	0,431	11	0,914
1	0,414	8	0,459	12	0,928
2	0,414	9	0,602	13	0,936
3	0,415	9,5	0,651	14	0,941
4	0,416	10,0	0,713	16	0,950
5	0,418	10,2	0,805	18	0,954
6	0,421	10,5	0,888	20	0,961

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,10 ccm HCl.

Sollwert 10,05 ccm HCl.

1 b. Rücktitration mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,961	9	0,882	10,5	0,538
2	0,955	9,5	0,839	11	0,488
4	0,946	9,65	0,792	12	0,450
6	0,939	9,80	0,759	14	0,431
7	0,923	9,90	0,741	16	0,421
8	0,910	10,00	0,690	20	0,408

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,95 ccm NaOH.

Sollwert 9,95 ccm NaOH.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 10 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ + 80 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,015	7	0,163	10,2	0,275
1	0,018	8	0,180	10,5	0,295
2	0,027	9	0,193	11	0,306
3	0,036	9,50	0,206	12	0,314
4	0,054	9,85	0,221	13	0,322
5	0,098	10,00	0,247	16	0,331
6	0,135	10,10	0,260	20	0,348

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,00 ccm HCl.

Sollwert 10,05 ccm HCl.

Zu analogen Ergebnissen gelangt auch Furman¹, der mit der Platinsauerstoff- oder Luftelektrode Alkalien und Säuren titriert; auch in Gegenwart oxydierender Agentien. Er zeigt, daß platinisiertes oder glattes Platin, gespült mit Sauerstoff von Atmosphärendruck, nicht nur zur Bestimmung von freiem Alkali oder Säure, sondern auch zur gleichzeitigen Titration von Chromat oder Bichromat neben einem dieser beiden verwendet werden kann. Die Potentialkurve weist zwei starke Steigungen auf; die eine entspricht der Neutralisation der Lauge oder Säure, die andere dem Umwandlungspunkt des Chromates in Bichromat oder umgekehrt. Die Schärfe der Umschläge ist abhängig vom Grad der Verdünnung und von der Menge des Karbonates der Lauge. In einer weiteren Arbeit, deren Original mir nicht

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2685 (1922).

zugänglich war, zeigt Furman¹ die Verwendung einer Luftelektrode zur Titration alkalischer Na_2CrO_4 -Lösung mit Salzsäure.

Britton² macht aufmerksam auf die Schwierigkeiten bei der Verwendung der Wasserstoffelektrode zur Titration von Chromsäure mit NaOH . In der Folge verwendet er die eben genannte Sauerstoffelektrode, deren Verhalten, wie schon Furman (loc. cit.) bemerkt, von der Vorbehandlung abhängig ist. Nach Furman können, durch Anwendung einer empirischen Skala, die Ablesungen der E.M.K. einer O_2 -n-Kalomelzelle zur quantitativen Angabe des relativen Säuregehaltes (Konzentration der H^+) dienen. Britton bestätigt teilweise diese Angabe, macht aber auf verschiedene Schwierigkeiten aufmerksam.

Titration von Magnesium- und Calciumien mit Natronlauge.

Zur Ausführung dieser Titrationsen wurden durch genaue Einwägen hergestellte 0,1 n-Lösungen aus analysenreinem MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und MgSO_4 verwendet; unter Beibehaltung der schon weiter oben ausführlich beschriebenen Apparatur. Die Rührung war ausschließlich mechanisch. Als Indikatorelektrode diente die Legierung von 82% Au + 18% Cu , die nach jedem Versuch mit destilliertem Wasser gut gespült und in der Bunsenflamme wieder frisch oxydiert wurde. Bei allen Titrationsen war die Sonde am Anfang der positive Pol der Zelle.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n- MgCl_2 + 90 ccm H_2O mit 0,1 n- NaOH ($f = 1,0310$).

ccm NaOH :	E. M. K.:	ccm NaOH :	E. M. K.:	ccm NaOH :	E. M. K.:
0	0,096	6	0,070	10,1	0,065
0,1	0,094	8	0,068	10,5	0,062
0,3	0,083	9	0,065	11	0,058
0,5	0,078	9,3	0,065	12	0,052
1	0,075	9,5	0,065	14	0,041
2	0,070	9,7	0,065	17	0,013
4	0,070	9,9	0,065	20	— 0,078

Elektrometrischer Endpunkt . . . nicht erkennbar.
Sollwert 10,00 ccm 0,1 n- NaOH .

¹ C. 1924, II, 867.

² Journ. Chem. Soc. 125, 1572 (1924),

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-Mg(NO₃)₂ + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-NaOH (f = 1,0310).

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,031	9	— 0,020	11,5	— 0,027
0,3	0,070	9,6	— 0,020	12,5	— 0,034
0,5	0,040	9,8	— 0,022	13	— 0,040
1	0,022	10,0	— 0,022	14	— 0,050
2	0,016	10,3	— 0,023	16	— 0,070
4	0,008	10,5	— 0,023	18	— 0,080
7	— 0,007	11	— 0,023	20	— 0,086

Elektrometrischer Endpunkt . . . nicht erkennbar.

Sollwert 10,05 ccm 0,1 n-NaOH.

3. Titration von 10 ccm 0,1 n-MgCl₂ + 40 ccm H₂O + 50 ccm Alkohol (96 % ig) mit 0,1 n-NaOH (f = 1,0310).

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,160	8	0,072	10,3	0,008
0,1	0,123	9	0,060	10,5	0,003
0,3	0,093	9,3	0,053	11	— 0,014
0,5	0,087	9,5	0,046	12	— 0,033
1	0,088	9,7	0,034	14	— 0,054
3	0,083	9,9	0,024	16	— 0,068
6	0,079	10,1	0,015	19	— 0,089

Elektrometrischer Endpunkt 9,7 · 1,031 = 10,00 ccm 0,1 n-NaOH.

Sollwert 10,00 ccm 0,1 n-NaOH.

4. Titration von 10 ccm 0,1 n-Mg(NO₃)₂ + 90 ccm Alkohol (96 % ig) mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,125	7	0,039	10,1	— 0,005
0,1	0,097	8	0,036	10,3	— 0,014
0,3	0,065	9	0,030	10,5	— 0,023
0,5	0,058	9,3	0,026	11	— 0,032
1	0,054	9,5	0,024	12	— 0,047
2	0,049	9,7	0,017	13	— 0,058
6	0,042	9,9	0,006	17	— 0,075

Elektrometrischer Endpunkt 9,9 · 1,031 = 10,20 ccm 0,1 n-NaOH.

Sollwert 10,05 ccm 0,1 n-NaOH.

5. Titration von 10 ccm 0,1 n-MgSO₄ + 40 ccm H₂O + 50 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-NaOH (f = 1,0310).

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,116	8	0,033	10,3	0,002
0,1	0,094	9	0,023	10,5	— 0,007
0,3	0,062	9,3	0,020	10,7	— 0,012
0,5	0,051	9,5	0,017	11,5	— 0,024
1	0,049	9,7	0,014	12	— 0,029
3	0,042	9,9	0,011	15	— 0,050
7	0,040	10,1	0,006	19	— 0,078

Elektrometrischer Endpunkt 10,08 · 1,031 = 10,39 ccm 0,1 n-NaOH.
Sollwert 10,03 ccm NaOH.

Der Verlauf der Titrationskurve ist sowohl in alkoholischer, wie in wässriger Lösung der gleiche. Die ersten Tropfen NaOH bewirken einen steilen Abfall, der sehr rasch in einen mit der Abszissenachse fast parallel laufenden Ast übergeht. Die Elektrode scheint auf die ersten eintretenden Hydroxylionen noch anzusprechen, aber mit der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des Mg(OH)₂ werden die Hydroxylionen sofort zur Bildung des Hydroxyds benötigt. Im Gebiet des Endpunktes nimmt der fast horizontale Ast bilogarithmische Form an, die in alkoholischer Lösung eine deutliche Bestimmung des Endpunktes ermöglicht. In wässriger Lösung dagegen ist dieser Teil der Kurve so stark verflacht, daß ein einwandfreier Endpunkt schwer oder gar nicht zu erkennen ist. Der elektrometrische Endpunkt stimmt nur bei der Titration von MgCl₂ mit dem theoretischen überein. Bei Anwesenheit von Nitrat- und Sulfation tritt er infolge der erhöhten Löslichkeit des Hydroxyds zu spät auf. Die Einstellung des Gleichgewichtes war bei allen Versuchen befriedigend rasch.

Die Titration gelingt am besten mit MgCl₂ und Mg(NO₃)₂, während bei Verwendung von Sulfat eine geringe Verflachung des bilogarithmischen Teiles der Kurve zu bemerken ist. Mehrwertige Ionen müssen die Aktivität der Hydroxylionen stärker vermindern als einwertige, wodurch eine Verflachung voraussehen ist.

Es wurde auch die Wirkung stark dissoziierter Fremdsalze studiert. Wenn man z. B. unter Zusatz eines Überschusses von festem Natriumsulfat oder Natriumacetat titriert, so wird die Titrationskurve auch in alkoholischer Lösung so stark verflacht, daß eine Bestimmung des Endpunktes nicht mehr möglich ist. Mit Natriumacetat ist die Wirkung weniger prägnant.

6. Titration von 10 ccm 0,1 n-MgCl₂ + 1 g Na₂SO₄ + 40 ccm H₂O + 50 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-NaOH (f = 1,0310).

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,032	9	0,000	10,5	— 0,014
0,3	0,037	9,3	— 0,001	11	— 0,025
0,5	0,034	9,5	— 0,002	12	— 0,041
1	0,032	9,7	— 0,003	13	— 0,056
6	0,020	9,9	— 0,005	14	— 0,066
7	0,015	10,1	— 0,007	16	— 0,082
8	0,007	10,3	— 0,011	20	— 0,105

Elektrometrischer Endpunkt 10,2 · 1,031 = 10,51 ccm 0,1 n-NaOH.
Sollwert 10,00 ccm 0,1 n-NaOH.

Weiterhin wurde versucht Magnesiumion neben Calciumion zu bestimmen, denn auf Grund der Löslichkeiten der beiden Hydroxyde sollte dies möglich sein. Ich lasse zuerst eine Titration von reinem Calciumchlorid folgen.

7. Titration von 10 ccm 0,1 n-CaCl₂ + 20 ccm H₂O + 70 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	0,221	4	— 0,034	10,2	— 0,088
0,1	0,180	7	— 0,050	10,5	— 0,095
0,3	0,145	8	— 0,062	11	— 0,098
0,5	0,054	9	— 0,070	12	— 0,105
1	0,010	9,3	— 0,074	14	— 0,115
2	— 0,012	9,6	— 0,078	16	— 0,124
3	— 0,026	9,9	— 0,082	20	— 0,140

Elektrometrischer Endpunkt . . undeutlich.
Sollwert 10,15 ccm NaOH.

Wie zu erwarten war, erhielt ich keinen Endpunkt, trotz der geradezu glänzenden Einstellung des Gleichgewichtes. Die Kurve zeigt am Anfang einen viel kräftigeren Anstieg, als wir ihn schon beim Magnesium kennen lernten; derselbe geht nur in eine schwach ansteigende Linie über. Wegen der zu großen Löslichkeit des Calciumhydroxyds ist das Gebiet des Endpunktes nur angedeutet.

8. Titration von 10 ccm 0,1 n-MgCl₂ + 10 ccm 0,1 n-CaCl₂ + 20 ccm H₂O + 60 ccm Alkohol (96%_{ig}) mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E.M.K.:	ccm NaOH:	E.M.K.:	ccm NaOH:	E.M.K.:
0	0,183	9,7	0,048	19,4	— 0,069
0,1	0,145	9,9	0,041	19,6	— 0,072
0,3	0,114	10,1	0,032	19,8	— 0,087
0,5	0,105	10,3	0,023	20	— 0,091
1	0,103	10,5	0,017	20,2	— 0,095
2	0,100	10,7	0,012	20,4	— 0,098
5	0,087	11,5	— 0,002	20,6	— 0,103
7	0,081	12,5	— 0,014	21,5	— 0,113
8	0,075	14	— 0,026	22,3	— 0,120
9	0,064	16	— 0,038	22,6	— 0,124
9,3	0,059	18	— 0,054	23	— 0,130
9,5	0,056	19	— 0,064		

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,10 · 1,031 = 10,41 ccm 0,1 n-NaOH.
Sollwert 10,00 ccm 0,1 n-NaOH.

9. Titration von 20 ccm 0,1 n-MgCl₂ + 10 ccm 0,1 n-CaCl₂ + 20 ccm H₂O + 50 ccm Alkohol (96%_{ig}) mit 0,1 n-NaOH.

ccm NaOH:	E.M.K.:	ccm NaOH:	E.M.K.:	ccm NaOH:	E.M.K.:
0	0,145	19	0,016	23	— 0,039
0,3	0,069	19,2	0,012	25	— 0,057
0,5	0,059	19,4	0,007	28	— 0,088
1	0,055	19,6	0,001	29	— 0,098
5	0,055	19,8	— 0,004	29,5	— 0,107
10	0,050	20,0	— 0,008	30,0	— 0,113
16	0,039	20,3	— 0,012	30,5	— 0,119
17	0,035	20,6	— 0,016	31	— 0,125
18	0,030	21	— 0,021	32	— 0,126

Elektrometrischer Endpunkt . . . 19,55 · 1,031 = 20,15 ccm 0,1 n-NaOH.
Sollwert 20,00 ccm 0,1 n-NaOH.

10. Titration von 2 ccm 0,1 n-MgCl₂ + 10 ccm 0,1 n-CaCl₂ + 28 ccm H₂O + 50 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1n-NaOH.

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0,0	0,148	2,5	0,022	8,0	— 0,058
0,3	0,066	2,7	0,014	9,0	— 0,072
0,5	0,058	2,9	0,009	9,3	— 0,078
0,7	0,056	3,1	0,005	9,6	— 0,083
0,9	0,054	3,3	0,002	10,2	— 0,093
1,1	0,052	3,5	— 0,001	10,5	— 0,095
1,3	0,050	3,7	— 0,004	10,8	— 0,099
1,5	0,046	4,0	— 0,008	11,5	— 0,100
1,7	0,043	4,3	— 0,011	12,0	— 0,101
1,9	0,040	4,6	— 0,016	13	— 0,104
2,1	0,034	5,0	— 0,024	15	— 0,110
2,3	0,028	6,0	— 0,038	19	— 0,120

Elektrometrischer Endpunkt 2,60 · 1,031 = 2,68 ccm 0,1 n-NaOH.
Sollwert 2,00 ccm 0,1 n-NaOH.

Wie die Titrations 8—10 zeigen, ist eine einwandfreie Bestimmung des Magnesiums neben Calcium nicht möglich; der Endpunkt kommt immer zu spät. Mit zunehmendem Magnesiumchloridgehalt verkleinert sich die Differenz zwischen dem elektrometrischen Endpunkt und dem Sollwert. Die beiden Werte kommen einander am nächsten bei einem Überschuß von Magnesiumchlorid. Ist aber das Calciumchlorid vorherrschend, so erhält man die Calciumkurve mit sehr stark verschobenem Endpunkt.

Hildebrand¹ titriert Magnesium mit Hilfe der Wasserstoffelektrode und empfiehlt diese Methode zur raschen Bestimmung von Magnesium neben Calcium in Dolomitanalysen. Bei den hohen Konzentrationen, die er verwendet, würde auch die Oxydelektrode brauchbare Werte liefern.

Titration von Natriumphosphat mit Salzsäure.

Die Oxydelektroden sollten sich auch gut eignen zur Titration von Na₂HPO₄ mit Salzsäure. Diese Annahme bestätigt sich, wie die folgenden Versuche zeigen.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 847 (1913).

Die zur Titration verwendete 0,1 n- Na_2HPO_4 -Lösung wurde aus analysenreinem Salz von Kahlbaum hergestellt. Unter Beibehaltung der Poggendorfschen Kompensationsmethode wurden die ersten orientierenden Versuche mit der CuO-Elektrode in wässriger Lösung ausgeführt, die aber ganz unbefriedigend ausfielen. Die Einstellung war immer schwankend, der Endpunkt ganz unsicher festzustellen. Dieses unbefriedigende Verhalten konnte sofort behoben werden durch Alkoholzusatz, wobei namentlich mit der aktivierten Goldspirale Resultate erhalten wurden, die nichts zu wünschen übrig ließen.

1. Titration von 20 ccm 0,1 n- Na_2HPO_4 + 15 ccm H_2O + 80 ccm Alkohol (96%ig) mit 0,1 n-HCl ($f = 1,0233$). Elektrode: 82% Au + 18% Cu.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.
0	0,040	7,5	— 0,030	9,2	— 0,079
0,5	0,042	7,8	— 0,038	9,5	— 0,103
1	0,042	8,1	— 0,053	10	— 0,128
2	0,036	8,4	— 0,071	11	— 0,144
3	0,025	8,5	— 0,083	12	— 0,147
4	0,015	8,6	— 0,085	13	— 0,160
5	0,003	8,7	— 0,059	15	— 0,161
6	— 0,007	8,8	— 0,046	17	— 0,157
7	— 0,020	8,9	— 0,055	19	— 0,160

Elektrometrischer Endpunkt 8,60 ccm HCl.

Methylorange braunrot 8,60 ccm HCl.

Bei rascher Einstellung fällt die E. M. K. der Zelle, bis die Stufe NaH_2PO_4 erreicht ist, steigt kurze Zeit an, um dann von neuem wieder abzufallen. Der elektrometrische Endpunkt stimmt genau mit dem Sollwert überein. Daß die Elektrode reversibel ist, zeigt Titration 2. Allerdings kommen die beiden Kurven nicht genau zur Deckung, aber die beiden Endpunkte stimmen überein.

2a. Titration von 20 ccm 0,1 n- Na_2HPO_4 + 20 ccm H_2O + 60 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-HCl ($f = 1,0233$). Elektrode: 82% Au + 18% Cu.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,032	7,5	-0,047	8,8	-0,089
1	0,019	7,8	-0,055	9,0	-0,080
2	0,011	8	-0,062	9,3	-0,087
3	0,003	8,2	-0,070	10,0	-0,099
4	-0,007	8,4	-0,080	11	-0,103
5	-0,017	8,5	-0,092	12	-0,105
6	-0,026	8,6	-0,097	13	-0,105
7	-0,040	8,7	-0,095		

Elektrometrischer Endpunkt . . . $8,6 \cdot 1,0233 = 8,80$ ccm HCl.

Methylorange braunrot 8.80 ccm 0,1 n-HCl.

2b. Rücktitration mit 0,1 n-NaOH ($f = 0,9988$).

ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:	ccm NaOH:	E. M. K.:
0	-0,105	4,9	-0,063	12,0	-0,010
2	-0,110	5,0	-0,056	12,5	-0,008
4	-0,106	5,5	-0,047	13	-0,006
4,1	-0,114	6,0	-0,038	14	+0,009
4,2	-0,121	7,0	-0,030	14,5	+0,019
4,4	-0,120	8,0	-0,025	15	+0,023
4,5	-0,109	9,0	-0,021	16	+0,032
4,6	-0,094	10,0	-0,019	18	+0,039
4,7	-0,082	10,9	-0,015	20	+0,047

Elektrometrischer Endpunkt . . . $4,2 \cdot 0,9988 = 4,19$ ccm NaOH.

Methylorange braunrot $4,2 \cdot 0,9988 = 4,19$ ccm NaOH.

3. Titration von 20 ccm 0,1 n- Na_2HPO_4 + 20 ccm H_2O + 60 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Goldspirale (30 Minuten ozonisiert).

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,074	7,5	0,150	9,4	0,217
1	0,091	8,0	0,159	10,0	0,222
2	0,101	8,2	0,165	11	0,226
3	0,107	8,4	0,169	12	0,230
4	0,114	8,6	0,177	14	0,237
5	0,123	8,8	0,196	16	0,242
6	0,134	9,0	0,206	17	0,245
7	0,146	9,2	0,213	18	0,245

Elektrometrischer Endpunkt 8,78 ccm HCl.

Methylorange braunrot 8,75 ccm HCl.

4. Titration von 20 ccm 0,1 n- Na_2HPO_4 + 20 ccm H_2O + 60 ccm Alkohol (96%ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Goldspirale von Versuch 3, nicht frisch ozonisiert.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,083	8	0,122	9,2	0,189
1	0,086	8,2	0,128	9,4	0,192
2	0,087	8,4	0,134	10,0	0,198
3	0,089	8,6	0,146	11	0,201
4	0,091	8,7	0,159	12	0,204
5	0,097	8,8	0,171	14	0,206
6	0,103	8,9	0,180	16	0,209
7	0,110	9,0	0,184	18	0,210

Elektrometrischer Endpunkt 8,70 ccm HCl.

Methylorange braunrot 8,75 ccm HCl.

Bei der Titration mit der Goldspirale erhält man die bilogarithmische Kurve. Die Einstellung ist sehr gut.

Titration von Natriumkarbonat mit Salzsäure.

Die Oxydelektroden reproduzieren sich bei der Titration von Soda mit Salzsäure wegen der störenden Wirkung der Kohlensäure nicht so gut. Wohl zeigt jede der oben beschriebenen Elektroden die vollständige Neutralisation der Soda konzentrationsrichtig an; der Bicarbonatpunkt hingegen ist bei einzelnen ziemlich undeutlich, namentlich bei der Titration mit Quecksilberoxyd. Teilweise ist der Bicarbonatpunkt auch verschoben wegen des Entweichens von Kohlensäure.

Bei den Titrationsen 1—3 war die Indikatorelektrode am Anfang der negative Pol der Zelle, während bei Versuch 4 die Sonde immer das positive Vorzeichen aufwies.

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-Na₂CO₃ + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl.
Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,018	7	- 0,108	9,5	- 0,140
1	0,012	8	- 0,121	10	- 0,141
2	0,004	8,5	- 0,133	11	- 0,142
3	- 0,053	8,82	- 0,144	12	- 0,144
3,5	- 0,079	8,90	- 0,150	13	- 0,144
4	- 0,088	9,00	- 0,153	15	- 0,147
5	- 0,097	9,14	- 0,162	17	- 0,149
6	- 0,102	9,35	- 0,150		

Elektrometrischer Endpunkt 9,14 ccm HCl.
Methylorange braunrot 9,12 ccm HCl.

Mit Ausnahme des steileren Abfalles, der auftritt, sobald nur noch Bicarbonat in der Lösung ist, gleicht das Bild der Potentialkurve demjenigen, welches bei der Titration von Natronlauge erhalten wird. Der elektrometrische Endpunkt, der genau mit dem Sollwert für Methylorange übereinstimmt, ist in wässriger Lösung wieder durch eine Spitze gegeben. Auf der sauren Seite verflacht die Kurve nach einem kurzen Anstieg zu einem geraden Ast. Der Bicarbonatendpunkt tritt meistens zu früh auf, was auf das Entweichen von Kohlensäure zurückzuführen ist.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-Na₂CO₃ + 90 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-HCl. Elektrode: 82% Au + 18% Cu. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:	ccm HCl:	E. M. K.:
0	0,082	5	- 0,025	9,5	- 0,186
1	0,073	6	- 0,039	10	- 0,183
2	0,063	7	- 0,050	11	- 0,180
3	0,054	8	- 0,064	12	- 0,178
3,5	0,047	8,5	- 0,087	14	- 0,173
4	0,027	9	- 0,166	16	- 0,171
4,5	0,000	9,2	- 0,182	18	- 0,171

Elektrometrischer Endpunkt 9,00 ccm HCl.
Sollwert 9,12 ccm HCl.

Auch in alkoholischer Lösung läßt die CuO-Elektrode wegen des Kohlensäureeinflusses zu wünschen übrig. Obschon die Einstellung bedeutend rascher erfolgt, ist die bilogarithmische Form der Kurve, namentlich auf der sauren Seite, nicht so scharf ausgeprägt.

Daß sich HgO nicht so gut als Indikator eignet, zeigt die folgende Titration. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist besonders im Gebiet des Neutralpunktes sehr langsam. Der Neutralpunkt ist eben noch bestimmbar.

3. Titration von 10 ccm 0,1 n-Na₂CO₃ + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: HgO auf Golddraht. Rührung: O₂.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,059	4	0,015	9,1	— 0,066
1	0,056	5	— 0,036	9,5	— 0,084
2	0,052	6	— 0,041	10	— 0,092
3	0,045	7	— 0,043	11	— 0,093
3,5	0,038	8	— 0,043	12	— 0,097
3,75	0,025	8,8	— 0,041	15	— 0,098

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,10 ccm HCl.

Methylorange braunrot 9,12 ccm HCl.

Als letztes Beispiel bringe ich einen Versuch, Soda neben Natronlauge zu bestimmen, was in 0,01 n-Lösungen nicht mehr einwandfrei möglich ist. Die Elektrode zeigt nur den Neutralisationspunkt des Gesamtkalis an. Von allen Oxydelektroden scheint sich die aktivierte Goldelektrode am besten zu reproduzieren. Die Einstellung erfolgt auch in wässriger Lösung befriedigend rasch.

4. Titration von 10 ccm 0,1 n-NaOH + 5 ccm 0,1 n-Na₂CO₃ + 85 ccm H₂O mit 0,1 n-HCl. Elektrode: Golddraht, 30 Minuten ozonisiert. Rührung: mechanisch.

ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:	ccm HCl:	E.M.K.:
0	0,249	7	0,242	14	0,428
1	0,245	8	0,246	15	0,458
2	0,241	9	0,253	15,3	0,476
3	0,240	10	0,263	15,6	0,442
4	0,240	11	0,270	16	0,409
5	0,240	12	0,298	17	0,386
6	0,240	13	0,392	18	0,364

Elektrometrischer Endpunkt . . . 15,30 ccm HCl.

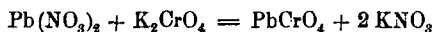
Methylorange braunrot 15,32 ccm HCl.

Es ist noch zu bemerken, daß bei der Titration analoger Gemische mit der CuO-Elektrode der Endpunkt immer etwas zu früh auftritt.

Titration von Blei und Barium mit Kaliumchromat.

Anlaß zur Ausführung dieser Versuche gab die von Jellinek und Czerwinski¹ empfohlene hydrolytische Fällungsmaßanalyse. Sie beruht darauf, daß die Lösung eines nicht hydrolysierten Salzes mit der Lösung eines hydrolysierten Salzes titriert werden kann, wenn beim Zusammenbringen der Lösungen ein schwer lösliches Salz ausfällt, das die schwache Komponente des Fällungsmittels enthält. Dann wird stets nach Ausfällung des schwer löslichen Salzes das überschüssige Fällungsmittel eine Änderung des Säuregrades der Titrierflüssigkeit bewirken, die durch Indikatoren wahrgenommen werden kann.

Die Reaktion



erfüllt diese Bedingungen. Statt wie Jellinek AgNO_3 als Indikator zu benützen, versuchte ich die Änderung des Säuregrades mit der Oxydelektrode potentiometrisch zu verfolgen.

Die Potentialänderungen wurden direkt gemessen, indem die schon oben genannte Titrationszelle an ein Millivoltmeter mit hohem Widerstand angeschlossen wurde. In den Stromkreis wurden noch ein Graphitwiderstand und als Stromwender eine Wippe eingeschaltet. Die Rührung war immer mechanisch. Die zur Titration verwendeten Lösungen wurden durch genaue Einwägen aus analysenreinem Salz von Kahlbaum hergestellt.

¹ Z. anorg. Ch. 130, 253 (1923).

1. Titration von 10 ccm 0,1 n-Pb(NO₃)₂ + 50 ccm H₂O + 40 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-K₂CrO₄. Elektrode: 82% Au + 18% Cu.

ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:
0	2,8	7	2,8	10,1	5,1
0,5	3,4	8	2,6	10,2	3,4
1	3,7	9	2,4	10,3	2,0
2	3,8	9,5	2,2	10,5	1,2
3	3,8	9,7	2,1	11	0,7
4	3,6	9,8	2,1	12	0,5
5	3,3	9,9	2,65	13	0,4
6	3,0	10,0	6,4	17	0,3

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,00 ccm K₂CrO₄.
Sollwert 10,00 ccm K₂CrO₄.

2. Titration von 10 ccm 0,1 n-Pb(NO₃)₂ + 50 ccm H₂O + 40 ccm Alkohol (96% ig) mit 0,1 n-K₂CrO₄. Elektrode: 82% Au + 18% Cu, nicht frisch oxydiert.

ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:
0	2,7	8	3,2	10,1	3,6
1	3,4	9	3,1	10,2	2,3
2	3,6	9,5	3,1	10,3	1,4
3	3,6	9,7	3,1	10,5	0,9
4	3,5	9,8	3,3	11	0,5
5	3,4	9,9	5,3	12	0,3
6	3,3	9,97	5,2	13	0,2
7	3,2	10,00	4,8	15	0,2

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,95 ccm K₂CrO₄.
Sollwert 10,00 ccm K₂CrO₄.

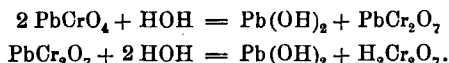
3. Titration von 10 ccm 0,1 n-Pb(NO₃)₂ + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-K₂CrO₄. Elektrode: Goldspirale, 1/2 Stunde ozonisiert.

ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:
0	4,9	6	5,3	10,0	5,8
0,5	5,0	7	5,3	10,1	4,4
1	5,05	8	5,3	10,2	3,2
2	5,1	9	5,4	10,5	2,8
3	5,2	9,5	5,5	11	2,5
4	5,3	9,7	5,5	12	2,4
5	5,3	9,9	7,0	14	2,2

Elektrometrischer Endpunkt . . . 9,90 ccm K₂CrO₄.
Sollwert 10,00 ccm K₂CrO₄.

Bei rascher Einstellung ändern sich während der Fällung des Bleis als Chromat die Potentialwerte nur wenig. Kurz vor dem Endpunkt erfolgt ein steiler Potentialanstieg und nach Überschreitung desselben zeigt sich ein ebenso schroffer Abfall, der sich rasch einem fast konstanten Wert nähert.

Wahrscheinlich entsteht durch hydrolytische Spaltung des Bleichromats Dichromsäure, gemäß den Gleichungen:



Die Elektrode wird durch die hydrolytisch abgespaltene Dichromsäure aktiviert, die am Ende der Fällung, wenn kein Blei mehr vorhanden, ohne die Dissoziation zurückzudrängen, ein Maximum erreicht. Es erinnert somit die Titration im Prinzip an die Titrationskurve des Zinkes mit Ferrocyanid, nur daß die dem Ferrocyan entsprechende Dichromsäure in verschwindend kleinen Mengen zugegen ist. Ob jedoch der steile Potentialabfall auf der Zurückdrängung der Hydrolyse beruht oder auf einem Passivwerden der Sonde, ähnlich wie das bei der Eisentitration mit Dichromat in saurer Lösung beobachtet wird, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Der sehr steile Absturz scheint eher für die letztere Erklärung zu sprechen.

4. Titration von 10 ccm 0,1 n-Ba(NO₃)₂ + 50 ccm H₂O + 40 ccm Alkohol mit 0,1 n-K₂CrO₄. Elektrode: Golddraht, 1/2 Stunde ozonisiert.

ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:
0	6,2	7	4,9	10,2	3,1
1	6,0	8	4,8	10,3	2,6
2	5,7	9	4,6	10,4	2,25
3	5,5	9,5	4,2	10,5	2,00
4	5,3	9,8	4,0	11	1,60
5	5,1	10	3,7	12	1,40
6	5,0	10,1	3,5	14	1,40

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,20 ccm K₂CrO₄.
Sollwert 10,00 ccm K₂CrO₄.

5. Titration von 10 ccm 0,1 n-Ba(NO₃)₂ + 90 ccm H₂O mit 0,1 n-K₂CrO₄. Elektrode: Golddraht, nicht frisch aktiviert.

ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:
0	5,8	6	4,4	10,3	3,2
0,5	6,0	7	4,2	10,5	3,1
1	5,8	8	4,0	11	2,8
2	5,4	9	4,1	12	2,6
3	5,0	9,5	3,9	14	2,4
4	4,8	9,9	3,7	16	2,2
5	4,6	10,1	3,5	18	2,1

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,20 ccm K₂CrO₄.

Sollwert 10,00 ccm K₂CrO₄.

6. Titration von 10 ccm 0,1 n-Ba(NO₃)₂ + 50 ccm H₂O + 40 ccm Alkohol mit 0,1 n-K₂CrO₄. Elektrode: Goldblatt, nicht frisch aktiviert.

ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:	ccm K ₂ CrO ₄ :	Ausschlag in Skalateilen:
0	5,0	7	4,0	10,3	2,6
1	4,8	8	3,8	10,4	2,4
2	4,7	9	3,7	10,5	2,1
3	4,5	9,8	3,5	11	1,6
4	4,4	10,0	3,3	12	1,2
5	4,2	10,1	3,2	16	0,9
6	4,1	10,2	3,0		

Elektrometrischer Endpunkt . . . 10,25 ccm K₂CrO₄.

Sollwert 10,00 ccm K₂CrO₄.

Bei der Titration von Barium mit K₂CrO₄-Lösung erhält man die normale bilogarithmische Kurve. Der Endpunkt tritt wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit des Bariumchromates etwas zu spät auf. Durch ein langsames Zufließenlassen des Fällungsreagens würde sich dieser Fehler auf ein Minimum reduzieren lassen.

Versuche, Blei neben Barium zu titrieren, waren ohne Erfolg.

Zusammenfassung.

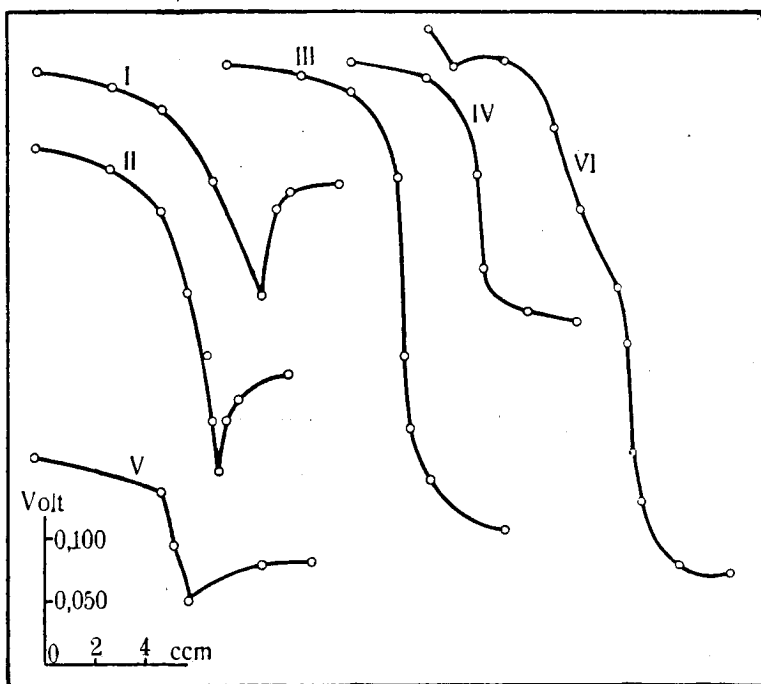
Eine Reihe von Metalloxydelektroden wurden auf ihre Brauchbarkeit als Indikatoren für Hydroxylionen untersucht, insbesondere wurde das Verhalten einer Gold-Kupferlegierung eingehend studiert.

Die Oxydelektroden erweisen sich im allgemeinen als empfindliche Indikatoren. Aus ihren Potentialen läßt sich dagegen die Konzentration der Hydroxylionen nicht genau berechnen.

Eine Reihe von Titrationsbeispielen, bei denen Alkalinitätsänderungen den Endpunkt charakterisieren, konnten mit Oxydelektroden ausgeführt werden; besonders bei gefärbten Lösungen sind dieselben ein praktisches Hilfsmittel.

Diagramme I—VI.

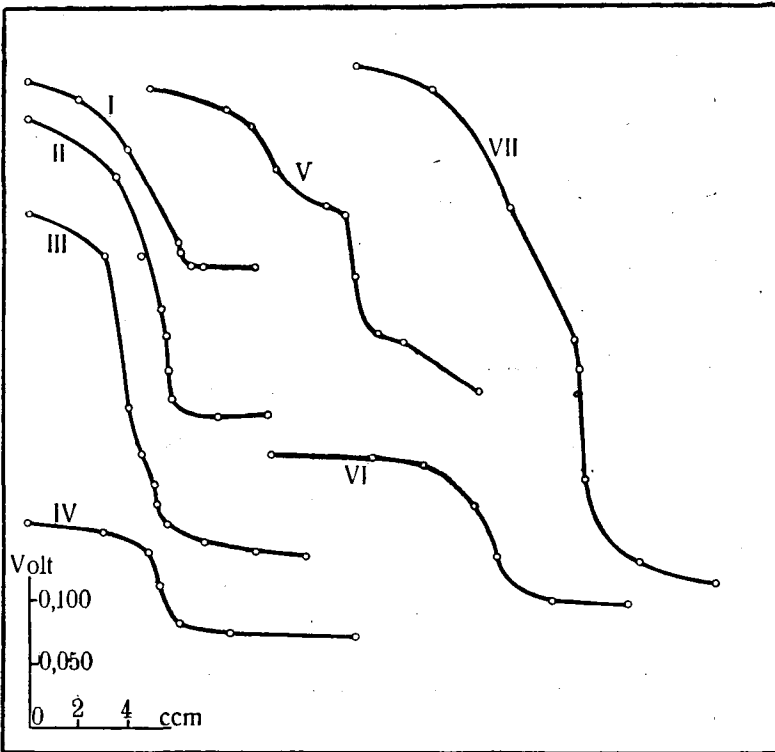
Diagramm I.



Titrationen mit der CuO-Elektrode.

- I. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit HCl
- II. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit H₂SO₄
- III. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit HCl
- IV. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit H₂SO₄
- V. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 70 ccm H₂O + 20 ccm Äther mit HCl
- VI. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Aceton mit HCl

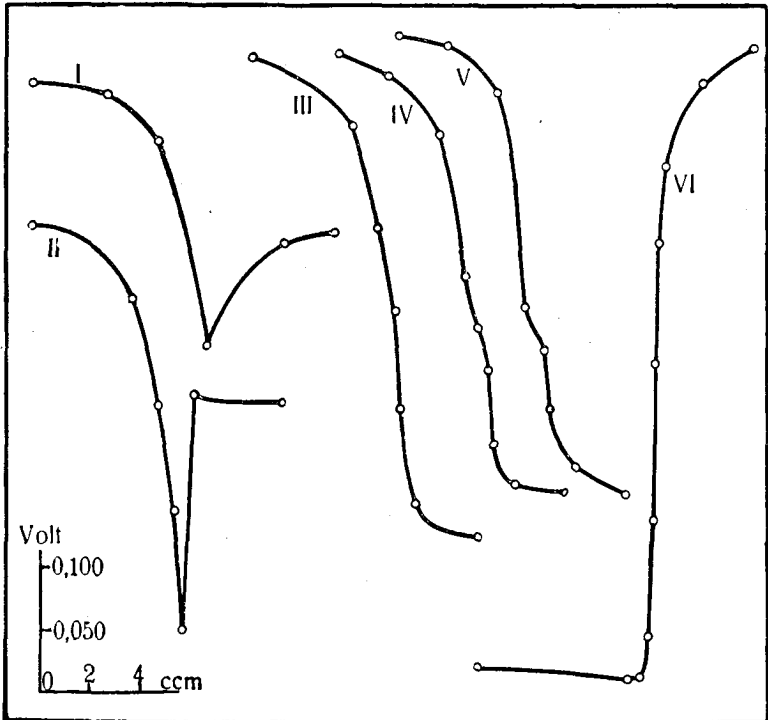
Diagramm II.



Titrationen.

- I. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit HCl . . . HgO-Elektrode
- II. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit H₂SO₄ . . HgO-Elektrode
- III. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit H₂SO₄ HgO-Elektrode
- IV. 10 ccm 0,01 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit HCl . . HgO-Elektrode
- V. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit HCl . CdO-Elektrode
- VI. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit HCl . . Bi₂O₃-Elektrode
- VII. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit HCl . Bi₂O₃-Elektrode.

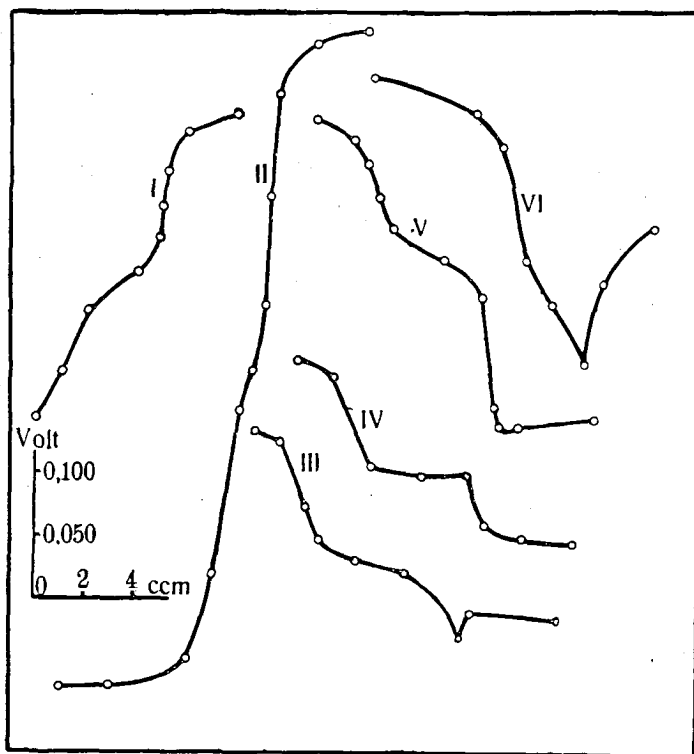
Diagramm III.



Titrationen mit der Goldoxyd-Elektrode.

- I. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit HCl:
Au-Draht, mit O₃ aktiviert
- II. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm H₂O mit HCl:
Au-Draht, mit O₃ aktiviert
- III. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit HCl:
Au-Draht, mit O₃ aktiviert
- IV. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit HCl:
Pt-Netz, vergoldet, mit O₂ aktiviert
- V. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 90 ccm Alkohol mit HCl:
Pt-Netz, vergoldet, nicht aktiviert
- VI. 10 ccm 0,1 n-HCl + 90 ccm H₂O (ozonhaltig):
Pt-Netz, vergoldet, nicht aktiviert.

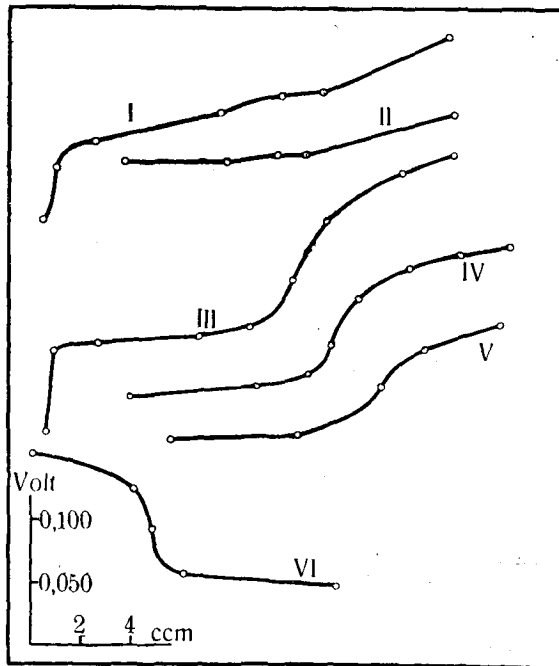
Diagramm IV.



Titrationen.

- I. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 10 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$ mit HCl . . . CuO-El.
- II. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 10 ccm 0,1 n- $KMnO_4$ mit HCl . . . CuO-El.
- III. 10 ccm 0,1 n- Na_2CO_3 + 90 ccm H_2O mit HCl CuO-El.
- IV. 10 ccm 0,1 n- Na_2CO_3 + 90 ccm H_2O mit HCl HgO-El.
- V. 10 ccm 0,1 n- Na_2CO_3 + 90 ccm Alkohol mit HCl CuO-El.
- VI. 10 ccm 0,1 n-NaOH + 5 ccm Na_2CO_3 + 85 ccm H_2O mit HCl Au_2O_3 -El.

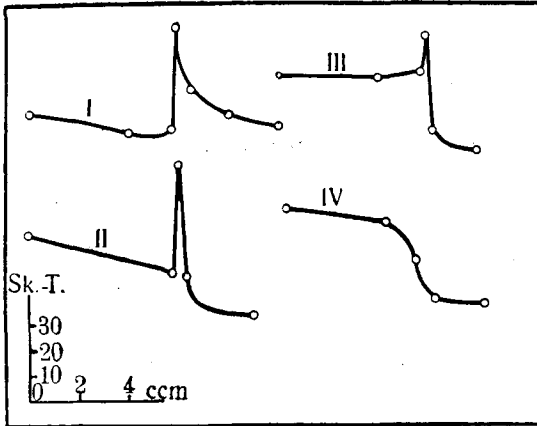
Diagramm V.



Titrationen.

- I. 10 ccm 0,1 n- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 90 ccm H_2O mit NaOH . . CuO-Elektrode
- II. 10 ccm 0,1 n- MgCl_2 + 90 ccm H_2O mit NaOH . . . CuO-Elektrode
- III. 10 ccm 0,1 n- MgCl_2 + 90 ccm Alkohol mit NaOH . . CuO-Elektrode
- IV. 10 ccm 0,1 n- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 90 ccm Alkohol mit NaOH CuO-Elektrode
- V. 10 ccm 0,1 n- MgSO_4 + 90 ccm Alkohol mit NaOH . CuO-Elektrode
- VI. 20 ccm 0,1 n- Na_2HPO_4 + 60 ccm Alkohol mit HCl . As_2O_3 -Elektrode.

Diagramm VI.



Titrationen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit K_2CrO_4 .

- I. 10 ccm 0,1 n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 90$ ccm H_2O CuO-Elektrode
- II. 10 ccm 0,1 n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 90$ ccm Alkohol CuO-Elektrode
- III. 10 ccm 0,1 n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 90$ ccm H_2O Au_2O_3 -Elektrode
- IV. 10 ccm 0,1 n- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 90$ ccm Alkohol (50% ig) Au_2O_3 -Elektrode.

Lebenslauf.

Ich, Jules Friedli von Marbach (Luzern), wurde am 21. Januar 1900 in Balsthal (Solothurn) geboren, wo ich die Primar- und Sekundarschule besuchte. Im Frühling 1915 trat ich in die Realabteilung der Kantonsschule Solothurn ein, die ich im August 1919 mit der solothurnischen Maturität verließ. Meine Studien setzte ich an der Chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule fort und erwarb im Frühling 1923 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seit dieser Zeit arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. D. Treadwell an vorliegender Promotionsarbeit. Vom April 1924 an war ich als Unterrichtsassistent bei Herrn Professor Dr. W. D. Treadwell tätig.