

Zu bemerken wäre noch, daß mit den hier angewandten Bestimmungsmethoden die Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Wismut, die seltenen Erden, Halogene, Tantal, Selen und Tellur nicht bzw. nur mit geringerer Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

Zusammenfassung

Die beim Erhitzen von Schwefel schon häufig beobachteten dunklen Abscheidungen werden als Ausgangsmaterial für eine qualitative und halbquantitative Analyse des elementaren Schwefels verwendet. Die Erhitzungsrückstände enthalten, im Gegensatz zu früheren Ansichten, neben Kohlenstoff auch alle anderen Elemente, die als Verunreinigungen im Schwefel vorliegen.

Literatur

- ¹ AYSLEY, E. E., u. P. L. ROBINSON: J. Soc. chem. Ind. **54**, 392 (1935). — ² BACON, R. F., u. R. FANELLI: Ind. Engng. Chem. **34**, 1043 (1942). — ³ FEHÉR, F., S. ECKHARD u. K. H. SAUER: diese Z. **168**, 88 (1959). — ⁴ GMELIN, Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl. Band Schwefel A, S. 512. — ⁵ v. HASSLINGER, R.: Mh. Chem. **24**, 729 (1904). — ⁶ NEUMANN, B.: Z. angew. Chem. **30**, 165 (1917). — ⁷ RAY, P. R., S. R. DAS u. K. GHOSH: Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **13**, 91 (1939). — ⁸ v. WARTENBERG, H.: Z. anorg. allg. Chem. **286**, 243 (1956).

Prof. Dr. F. FEHÉR, Köln, Zülpicher Straße 47

Eine allgemeingültige Formel für den Zusammenhang zwischen Reagenszusatz und Potentialänderung in Maßanalysen

Von
F. L. HAHN

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Jede Einführung in das Wesen maßanalytischer Vorgänge beschreibt unter den ersten Beispielen die Titration einer starken Säure mit Natronlauge, also eine „acidimetrische“, und die „Fällungstitration“ von Chlorid mit Silber und kommt im Vergleich dieser beiden Vorgänge entweder zu dem Schluß, daß sie einigermaßen ähnlich oder daß sie völlig gleichartig sind; das zweite ist richtig. Obwohl diese Titrations nach der üblichen Einteilung zu verschiedenen Klassen gehören, bestehen zwischen ihnen nur Gradunterschiede und zwar geringere als zwischen der Chlorsilber- und der Jodsilber-Fällung; diese Unterschiede führen zu einer wesentlichen Verschiedenheit des Potentialganges erst in nächster Nähe und beim Überschreiten des Endpunktes, ein Gebiet, das hier nicht behandelt werden soll.

Sodann wird festgestellt, daß die Titration einer schwachen Säure *vor* dem Umschlag gänzlich anders verläuft als die einer starken; nachher werden sie identisch. Schließlich zeigt sich noch, daß zwischen der Titration von Essigsäure mit Natronlauge und einer beliebigen Redox-Titration vor dem Umschlag kein Typunterschied besteht und nachher nur ein sehr unwesentlicher.

Das Vorangehende ist allgemein bekannt und anerkannt; um so überraschender scheint die folgende Erkenntnis: Der auffällige Unterschied zwischen den Potentialgängen einer Salzsäure- und einer Essigsäuretitration verschwindet, sobald man auf zwei Annahmen verzichtet, die bisher immer gemacht wurden, die erste bewußt und betont, die zweite dagegen, ohne sie überhaupt auszudrücken (weil sie selbstverständlich schien). Die erste Annahme setzt das Gesamtvolumen am Beginn der Titration als so groß voraus, daß es sich bis zum Umschlag nicht beachtenswert ändert, die zweite dagegen nimmt umgekehrt die Änderung im Acetatgehalt der titrierten Lösung als ungeheuer groß an, weil sie voraussetzt, es sei am Beginn der Titration überhaupt noch kein Acetat vorhanden.

Nun mag es recht selten vorkommen, daß freie Essigsäure neben viel bereits vorhandenem Acetat zu bestimmen ist; aber wir haben ja anfangs gesehen, daß eine Redox-Titration genauso zu behandeln ist, wie die Titration einer schwachen Säure, und damit haben wir zahlreiche und wichtige analytische Aufgaben, bei denen am Titrationsbeginn ein hohes Vielfaches von der Menge an Reaktionsprodukt vorhanden ist, die sich in der Titration noch dazu bildet.

Das Reaktionsprodukt in einer Titration von Jod mit Thiosulfat ist Jodid (das Tetrathionat spielt, wenn überhaupt, erst nach dem Umschlag eine Rolle). Das freie Jod ist aber immer beim Titrationsbeginn in einem großen Überschuß von Jodid gelöst. — Werden Oxydantien durch Einwirkung auf Eisen(II)-sulfat und Titrieren des Restes bestimmt und ist dieser Rest klein, dann haben wir genau den gleichen Fall, und wieder haben wir ihn, wenn Cu_2O (aus reduzierenden Zuckern) in Eisenalaun gelöst wird und der verbleibende Überschuß an Eisen(III)-salz groß ist, was sich zum raschen Lösen und Ausschluß der Oxydation durch Luft-sauerstoff immer empfiehlt.

In den Titrationsen, die ich „einfach“ nennen möchte, wird das Potential (logarithmisch) durch den Mengenquotienten Stoff zu Lösungsmittel bestimmt, also, wenn nach der üblichen Annahme die zweite Menge konstant bleibt, allein durch die Abnahme der ersten. In den „Puffertitrationen“ dagegen bestimmt sich das Potential durch den Mengenquotienten Stoff zu Reaktionsprodukt, also durch die gegenläufige Änderung von zwei Variablen. Machen wir aber für diese Titrationsen die bisher unübliche, jedoch wie wir gesehen haben, oft genug nötige Annahme,

daß die Menge des vorhandenen Reaktionsproduktes im Verlauf der Titration (praktisch) konstant bleibt, dann ändert sich auch hier das Potential nur durch die Abnahme der Menge des noch nicht wegtitrierten Stoffes.

Die Analogie ist so vollkommen, daß es unnötig ist, die Übereinstimmung des Potentialganges in diesen beiden Fällen noch durch Zahlenbeispiele zu belegen. Wohl aber empfiehlt sich das für den entgegengesetzten Fall, also die Übereinstimmung einer Puffertitration mit einer einfachen, bei der das Gesamtvolumen stark anwächst.

Man setzt für die einfache Titration in der Regel 100 ml Anfangsvolumen und 10 ml Reagensverbrauch bis zum Umschlag voraus; wir wollen hier den andern Extremfall betrachten, nämlich daß das Anfangsvolumen in der Titration einer starken Säure Null sei. Da sich das nicht realisieren läßt, setzen wir 1,1 mmol Säure gelöst in 1 ml 0,1 n Natronlauge voraus, d. h., wir beginnen unsere Betrachtungen nicht am Maßpunkt *Null*, sondern am Maßpunkt *Eins* der Titration, und genau so verfahren wir bei der Titration der Essigsäure: Anfänglich seien 1,1 mMol

Tabelle 1

Vergleich der Titrationen von „Salzsäure mit dem Anfangsvolumen Null“ und „Essigsäure mit dem Anfangsacetatgehalt Null“. — Da für die starke Säure die Anfangsbedingung nicht realisierbar ist, beginnen beide Betrachtungen nach Zusatz von 1,0 ml 0,1 n Lauge; ursprünglich war je 1,1 mMol Säure vorhanden. — A ist in beiden Fällen die noch nicht wegtitrierte Säure (mMol); B für die starke Säure das Gesamtvolumen (ml) und für die schwache das gebildete Acetat (mMol)

Salzsäure		Essigsäure		Salzsäure	Essigsäure	Δp_H für beide
A	B	A	B	p_H	p_H	
1,0	1	1,0	0,1	0,00	3,73	
0,9	2	0,9	0,2	0,35	4,08	0,35
0,8	3	0,8	0,3	0,57	4,30	0,22
0,7	4	0,7	0,4	0,76	4,49	0,19
0,6	5	0,6	0,5	0,92	4,65	0,16
0,5	6	0,5	0,6	1,08	4,81	0,16
0,4	7	0,4	0,7	1,24	4,97	0,19
0,3	8	0,3	0,8	1,43	5,16	0,22
0,2	9	0,2	0,9	1,65	5,38	0,35
0,1	10	0,1	1,0	2,00	5,73	0,35
0,05	10,05	0,05	1,05	2,35	6,08	

vorhanden (gelöst in einem unbestimmten, nicht unsinnig großen Volumen), und am ersten betrachteten Punkt sei bereits 1 ml 0,1 n Lauge zugegeben. Bezeichnen wir nun mit A in beiden Fällen die Mengen (mMol) an noch vorhandener freier Säure und mit B bei der starken Säure das Gesamtvolumen, bei der schwachen dagegen die Menge des nun gebildeten Acetats, dann erhalten wir die Zahlen der Tab. 1.

Wir sehen an diesem Einzelbeispiel, daß ein beachtenswertes Anwachsen des Gesamtvolumens genau die gleiche Form des Potentialganges verursacht wie das Anwachsen des gebildeten Reaktionsproduktes. Verallgemeinernd können wir folgendes sagen:

Das Potential wird immer durch den Quotienten zweier aktiver Massen bestimmt (hier kämen also Aktivitätskoeffizienten in die Darstellung, die wir deshalb nicht einzuführen brauchen, weil sie im Verlauf einer Titration praktisch konstant bleiben und wir nur Potentialänderungen betrachten); von diesen Massen ist die eine immer der Überschuß an Stoff oder Reagens (mit allgemein gültigem Ausdruck: der Reaktorüberschuß) während die andere entweder das Lösungsmittel oder das gebildete Reaktionsprodukt ist. Ändern die beiden Massen sich merklich und gegenläufig (das ist nur vor dem Umschlag möglich), dann haben wir das Bild des gepufferten Potentialganges; bleibt die zweite von ihnen nahezu oder völlig konstant, dann tritt der einfache Potentialgang auf; das ist immer der Fall nach dem Umschlag; nur in Ausnahmefällen wird auch hier noch das Gesamtvolumen *merklich* zunehmen; dann aber ist diese Änderung gleichläufig mit dem Anwachsen des Reaktorüberschusses, also wird die Potentialänderung nur leicht abgeschwächt, aber nicht in ihrer Erscheinungsform verändert. Man beobachtet also nach dem Umschlag immer einen einfachen Potentialgang; ein Puffergebiet nach einem ersten Umschlag gehört zu dem dann sicher folgenden zweiten (Salzsäure neben Essigsäure; mittlere Stufe einer mehrwertigen Säure oder Base; mittlere Valenz eines mehrwertigen Oxydans oder Reduktors).

Ich habe schon früher auf die gleichartige Form hingewiesen, in der das Gesamtvolumen der titrierten Lösung, V , oder aber das zugesetzte Reagensvolumen, v , in Potentialformeln vorkommen können⁴; jetzt ist es möglich, eine für alle Titrationsarten und alle nur möglichen Bedingungen gültige Formel anzugeben, die den Zusammenhang zwischen einem gegebenen Reagenszusatz, Δv , und der dadurch bewirkten Potentialänderung, ΔE , darstellt. Wir führen dazu das Gesamtvolumen V_i der titrierten Lösung am Beginn der Titration ein, und die Menge v_i an Reaktionsprodukt, die am Beginn bereits vorhanden ist (i von initial, weil der Index Null für den Äquivalenzpunkt mit dem Reaktorüberschuß Null benutzt wird), und wir werden sehen, daß wir einfach i für V_i oder v_i schreiben können.

Die Potentiale seien an einer pH -Skala gemessen oder bereits auf pC -Werte umgerechnet. Die gesuchte Größe, Reagensverbrauch bis zum Äquivalenzpunkt, sei x , während v an einem gegebenen Maßpunkt *vor* dem Umschlag die bereits zugegebene Reagensmenge bezeichne; die noch vorhandene Stoffmenge, $x-v$, sei viel größer als die kleine Menge die etwa noch aus der Unvollständigkeit der Umsetzung dazukommen würde. E_0 sei ein beliebiges Bezugspotential; (vorzugsweise das

Umschlagspotential der Titration, für andere, hier nicht zu betrachtende Ableitungen). Dann ist das Potential am Maßpunkt v

$$\text{entweder } E_0 \pm \frac{1}{n} \log \frac{x-v}{V_i+v} \quad \text{oder} \quad E_0 \pm \frac{1}{n} \log \frac{x-v}{v_i+v}$$

$$\text{allgemein also } E_0 \pm \frac{1}{n} \log \frac{x-v}{i+v}.$$

n ist dabei die Wertigkeitsänderung des Stoffes in der Titrierreaktion. Das Potential am unmittelbar davorliegenden Maßpunkt ist

$$E_0 \pm 1 \log \frac{x-v+\Delta v}{i+v-\Delta v},$$

der Potentialschritt zwischen diesen beiden Punkten ist also gegeben durch

$$\begin{aligned} \pm n\Delta E &= \log \frac{x-v+\Delta v}{x-v} - \log \frac{i+v-\Delta v}{i+v} \\ &= \log \left(1 + \frac{\Delta v}{x-v} \right) - \log \left(1 - \frac{\Delta v}{i+v} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Hauptglied Nebenglied

Das Hauptglied ist um so größer, je größer der einzelne Reagenszusatz gegenüber der noch vorhandenen Stoffmenge ist, das bedeutet: Mit Annäherung an den Endpunkt nehmen die Potentialschritte zu; das ist altbekannt. Nicht beachtet wurde bisher der Einfluß des Nebengliedes. Der Ausdruck in der Klammer ist immer positiv und kleiner als eins, sein Logarithmus ist also negativ, und da er subtrahiert wird, sind vor dem Umschlag die Potentialschritte größer, als sie bei gleichbleibendem Gesamtvolumen bzw. gleichbleibender Menge an Reaktionsprodukt sein würden: Die Abnahme der hier noch vorhandenen Stoffmenge und ihre zunehmende „Verdünnung“ (durch mehr Lösungsmittel oder mehr Reaktionsprodukt) verstärken sich hier. Wir brauchen daher die Ableitung für einen Potentialschritt nach dem Umschlag nicht zu wiederholen; im Hauptglied steht $v-x$ statt $x-v$ und vor dem Nebenglied steht $+$ statt $-$; die Zunahme des Überschusses an Reagens wird in ihrer Wirkung durch die Zunahme des Gesamtvolumens abgeschwächt. Aber in den Redox titrationen steht ja statt des Gesamtvolumens die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes, die sich nach dem Umschlag überhaupt nicht mehr ändert; dann ist in dem Nebenglied eben nicht mehr $i \gg \Delta v$ sondern $i = \infty$ zu setzen, und somit fällt das Nebenglied, das bei großem i vor wie nach dem Umschlag vernachlässigt werden darf, in den Redox titrationen nach dem Umschlag völlig fort.

Schreibt man nun noch die Differenzen $x-v$ oder $v-x$ in der üblichen Form $|x-v|$, so hat man allgemeingültig

$$\pm n\Delta E = \log \left(1 + \frac{\Delta v}{|x-v|} \right) \pm \log \left(1 - \frac{\Delta v}{i+v} \right). \quad (2)$$

Hauptglied Nebenglied

Das Hauptglied entspricht dem Teil der Potentialänderung, der durch die Abnahme des Stoffüberschusses vor dem Umschlag und die Zunahme des Reagensüberschusses nach ihm entsteht; dieser „Mengeneffekt“ ist immer richtig beachtet worden. Je kleiner der Reaktorüberschuß $|x-v|$, desto größer sind bei gleichbleibendem Δv die Potentialänderungen. — Das Nebenglied entspricht dem „Verdünnungseffekt“; Verdünnung des Überschusses entweder durch das Lösungsmittel oder durch das Reaktionsprodukt. Hier wurde unzuweckmäßigerweise in der bisherigen Darstellung angenommen, daß die Menge des Lösungsmittels in der Titration praktisch konstant bleibt, aber andererseits, daß die Menge an Reaktionsprodukt enorm zunimmt, also formelmäßig, daß die Konstante i des Nebengliedes entweder ∞ oder aber 0 ist. Wir sehen hier von jeder einschränkende Annahme über die Größe von i ab. Der Klammerausdruck des Nebengliedes ist kleiner als 1, sein Logarithmus also negativ; vor dem Umschlag gilt zu dem Logarithmus das Zeichen $-$, so daß Mengen- und Verdünnungseffekt sich hier summieren; nach dem Umschlag gilt $+$; hier vermindert der Verdünnungseffekt den Mengeneffekt. Will man aus gemessenen Potentialänderungen den Einfluß des Verdünnungseffektes eliminieren, um das Hauptglied rein zu erhalten (das ist für die genaue Interpolation manchmal erforderlich), dann muß man das Nebenglied aus den Versuchsdaten errechnen und vor dem Umschlag von den gemessenen Werten abziehen, nach ihm zuzählen; ein gutes Näherungsverfahren wird später gegeben.

Man hat immer, gemessen an dem Reagensverbrauch von 10 ml, das Anfangsvolumen sehr groß, nämlich mit 100 ml eingesetzt und die anfangs vorhandene Menge an Reaktionsprodukt sehr klein, nämlich als Null angenommen; erst dadurch, nicht allein durch die Klassenunterschiede erklärt sich die auffallende Verschiedenheit zwischen den Titrationen von starken Säuren und Basen und den Fällungen auf der einen Seite gegen alle Puffertitrationen auf der anderen, seien dies pH -, Redox- oder Metallionen-Puffer wie ein Gemisch von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mit CN^- (die Zusammenfassung: Fällungs- und Komplexbildungs-Titrationen ist also theoretisch verfehlt). Der Unterschied verschwindet nach dem Umschlag, denn nun ist das Volumen der titrierten Lösung immer *praktisch* und die Menge des Reaktionsproduktes *streng konstant*. Es ist also die Konstante i entweder sehr groß gegen Δv (in allen acidimetrischen Titrationen und den Fällungen) oder ∞ (in den Redoxmethoden); alle Titrationen verlaufen nach dem Umschlag gleich oder so gut wie gleich.

Für eine allgemeingültige Systematik der Maßanalyse können daher zwei Typen des Reaktionsablaufes unterschieden werden:

Gleichseitige Titrationen. In ihnen ändert sich vor wie nach dem Umschlag das Gesamtvolumen oder die Menge an Reaktionsprodukt

weniger, als daß dies berücksichtigt werden müßte. — Den durch Schrägdruck hervorgehobenen Teil der Definition hatte man bisher nicht beachtet.

Ungleichseitige Titrationen. In ihnen ist vor dem Umschlag die Änderung im Gesamtvolumen oder in der Menge des Reaktionsproduktes so stark, daß sie ins Gewicht fällt. — Wieder ist die Hervorhebung neu eingeführt.

Aus dieser Darstellung folgt unmittelbar, daß alle Titrationen in der nächsten Umgebung des Umschlages gleichseitig sind, denn hier darf immer das Gesamtvolumen wie die Menge des Reaktionsproduktes als (praktisch) konstant gelten; gegenüber der ungeheuren Änderung von $|x-v|$ in dieser „Innenzone“ der Titration sind die minimalen Änderungen in V oder v ohne jede Bedeutung. Daher fällt bei ungleichseitigen Titrationen das Maximum der Potentialänderung immer auf den Äquivalenzpunkt, wenn sie *symmetrisch* sind.

Unsymmetrisch ist eine (gleichseitige oder ungleichseitige) Titration, wenn in ihr die Wertigkeitsänderung von Stoff und Reagens verschieden ist, so daß ungleiche Partikelzahlen in der Reaktionsgleichung stehen; bei solchen Titrationen fällt das Maximum der Potentialänderung nicht auf den Äquivalenzpunkt. Man hat dies gelegentlich vergessen und ist daher zu fehlerhaften Endpunktsbestimmungen in Titrationen von Eisen(II)-salz mit Permanganat oder Dichromat gekommen. Die Wirkung der Unsymmetrie kann dadurch behoben werden, daß man nur Maßteile betrachtet, die sicher völlig in den Außenzonen liegen und die entsprechenden Potentialschritte mit den zugehörigen Wertigkeiten multipliziert, also mit dem n aus Gl.1; (siehe Tab.2).

Nun habe ich schon vor langen Jahren graphische und vor kurzem rechnerische Interpolationsverfahren zur Endpunktsbestimmung empfohlen²⁻⁴; sie können nicht genau sein, wenn sie auf eine merklich ungleichseitige Titration angewandt werden.

Nach einer alten Anregung¹ soll man deshalb (in der hier entwickelten Bezeichnung) die Schritte vor dem Umschlag mit $\frac{i_- + v - \Delta v}{i_- + v}$ multiplizieren und nachher mit $\frac{i_+ + v + 3\Delta v}{i_+ + v + 2\Delta v}$, wo ein v das Reagensvolumen am Punkt vor dem Maximum und i_- das Anfangsvolumen der titrierten Lösung oder ihr Gehalt an Reaktionsprodukt, i_+ das Anfangsvolumen oder ∞ sind. Das ist eine Näherungsformel genau wäre es, das Nebenglied Gl.2 zu errechnen und zu der gemessenen Änderung zu addieren bzw. nach dem Umschlag von ihr abzuziehen. — Solange die Sicherheit der einzelnen Potentialmessung nicht auf das zehnfache ihres heutigen Wertes steigt, ist die viel einfachere Näherung mehr als genau genug.

Zahlenbeispiel

Es mögen 5 ml einer etwa 0,15 n Pyridinlösung mit 0,1 n Salzsäure titriert werden; über die zweckmäßige Anlage solcher Messungen vergleiche man eine frühere Mitteilung. Hier müssen die einzelnen Reagenszusätze zu Maßteilen von je 0,5 ml zusammengefaßt werden, damit der größte Potentialschritt seine Nachbarn genügend überragt. Die bestgeeignete Fünferreihe sei nun

V (für nach dem Umschlag)	14,0	14,5 ml
zwischen $v =$	8,0	8,5
gemessen, $\Delta p_H =$	0,450	> 1
		0,530.

Ohne Korrektur würde sich der Endpunkt bei $0,5 \frac{45}{106} = 0,212$ ml vor 9,0 ergeben, also bei 8,788 ml.

Die Näherungskorrektur führt durch $0,450 \frac{8,0}{8,5} = 0,424$ vor dem Umschlag und zu $0,530 \frac{14,5}{14,0} = 0,549$ nachher; das gäbe den Endpunkt bei 8,806 ml. Die genaue Korrektur würde aus dem ersten Potentialschritt 0,426 machen und aus dem zweiten 0,546, und damit errechnet sich der Endpunkt zu 8,804 ml. Mit der Näherung also um 12 Tausendstel und mit der genauen Korrektur um 8 Tausendstel des Maßteils (0,5 ml) über dem Äquivalenzpunkt. — Hier sind nun die Potentiale (p_H -Werte) auf $\pm 1-2$ E der dritten Dezimale errechnet, während die Genauigkeit der Messung knapp den zehnten Teil beträgt; der Einfluß des Meßfehlers kann weitgehend vermindert werden, wenn man noch Reihen mit Maßteilen von 0,6 und 0,7 ml bildet. In diesen wird die Korrektur eine Spur größer sein, aber immerhin: bis die Meßgenauigkeit beträchtlich steigt, darf man beruhigt die angenäherte einsetzen.

Zum Schluß sei an einer realen Messung gezeigt, wohin es führen kann, wenn bei der Endpunktsbestimmung die Unsymmetrie einer Titration außer acht gelassen wird. Die Messung wurde vor 40 Jahren im Laboratorium von E. MÜLLER durchgeführt und leidet unter den damals unvermeidlichen Fehlern: Potentiale in „kompensierenden Ohm“, also einem schlecht definierten Maß; da sich aber in ihr die Normalpotentiale Fe^{2+}/Fe^{3+} und Mn^{2+}/MnO_4^- finden, kann man 1 Ohm = 2,17 Millivolt ableiten (normal geladener Bleisammler an den Endklemmen des Kompensators); also ist die Unsicherheit der einzelnen Potentialwerte gut doppelt so groß wie die heutige. — Der Potentialwert bei 18,6 ml, den wir unbedingt brauchen, ist nicht gemessen; da aber die gemessene Änderung zwischen 18,5 und 19,0 ml nur 8 Ohm beträgt, können wir ihn mit voller Sicherheit zu 1 Ohm über 18,5 ml ansetzen. Somit ergeben sich die Werte der Tab. 2.

Tabelle 2. *Titration von Eisen mit Permanganat*

Anfangsvolumen 70 ml. — Konzentration an Schwefelsäure am Umschlag etwa 0,5 n. (E. MÜLLER, S. 44 und 161)⁵.

$v = 18,0$	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6 ml
$E = 251$	257	270	515	532	536	537
$\Delta E =$	6	13	245	17	4	1
	symmetrisch: 19		sehr groß		25 komp. Ohm	

Deutung. Der Endpunkt wurde zwischen 18,2 und 18,3 ml angenommen; das ist aber unberechtigt. Der Maßpunkt bei 18,3 ml liegt an einer Stelle, wo kleinste Änderungen im Volumen ungeheuer große Potentialänderungen verursachen, also

ist das Größenverhältnis der an ihn angrenzenden Schritte durchaus unsicher. Vergleichbar sind die beiden nach außen angrenzenden Schritte, 13 und 4 Ohm, aber nur wenn der zweite mit fünf multipliziert wird, weil auf der Seite des Eisen, Überschusses $n = 1$ und bei Permanganat-Überschuß $n = 5$ ist. Also sind diese Schritte mit 13 und 20 zu werten, und das läßt bereits vermuten, daß der Äquivalenzpunkt über 18,3 ml liegt. Genau findet man den Endpunkt aus der letzten hier hinzugefügten Reihe mit $-q = 19/50 = 0,38$; $-q\Delta v = 0,076$; $x = 18,4 - 0,076 = 18,324$, besser: 18,325 ml.

Die Verdünnungskorrektur würde nach dem Umschlag Null und vor ihm $-0,2$ Ohm sein; da die Unsicherheit der Potentialmessung beträchtlich größer ist wäre es unsinnig sie anzubringen. Eins aber ist sicher: Es war verfehlt, darüber zu spekulieren, warum die Permanganat-Rötung nach 18,3 ml „also zu spät“ erscheint; der richtig bestimmte, potentiometrische Umschlag liegt ebenfalls nach 18,3 ml.

Ist eine potentiometrische Titration richtig angelegt, d. h. mit gleichen Reagenszusätzen für ein gutes Stück vor dem Umschlag und ebenso weit über ihn hinaus durchgeführt (was leider fast immer versäumt wurde) und ist die Sicherheit der Potentialmessung höher, dann gibt diese Messung nicht nur den analytischen Wert mit vielfach erhöhter Genauigkeit, falls die Titration formelgerecht verläuft, sondern sie zeigt auch, ob dies der Fall ist; und wenn ja, dann gestattet sie, die Gleichgewichtskonstante der Titrier-Reaktion in einfachster Weise und mit vorzüglicher Genauigkeit zu ermitteln; darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Literatur

¹ HAHN, F. L.: diese Z. **76**, 146 (1929). — ² HAHN, F. L.: diese Z. **163**, 169 (1958). — ³ HAHN, F. L., u. M. FROMMER: Z. physik. Chem. **127**, 1 (1927); vgl. diese Z. **90**, 435 (1932). — ⁴ HAHN, F. L., M. FROMMER u. R. SCHULZE: Z. physik. Chem. **133**, 290 (1928). — ⁵ MÜLLER, E.: Die Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse. 5. Aufl. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1932.

Prof. Dr. F. L. HAHN, Angel Urreza 718—303, México 12, D. F. (Mexiko)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. Ein neues Reagens auf Stickstoffdioxid für aufzeichnende Luftanalysengeräte schlägt B. E. SALTZMAN¹ vor. Aufzeichnende Geräte für Luftanalysen² wenden die vom Verf. angegebene Abwandlung³ der Grieb-Ilosvay-Reaktion an. Das neue Reagens stellt bezüglich Preis, Zeit für die Entwicklung der Farbe und Intensität der Farbe einen Kompromiß dar: 5 g Sulfanilsäure werden in beinahe 1 l nitritfreiem Wasser gelöst. Dazu werden 50 ml Eisessig und 50 ml