Über die Anwendung der Leitfähigkeitstitration in der
Fällungsanalyse¹⁾.

Von

J. M. Kolthoff.

III. Bestimmung mit Mercuriperchlorat.

1. Wahl des Reagenses.

Bekanntlich bildet Mercurion mit vielen Anionen Salze, welche mit einem Überschuss an Anion oder an Mercurion scharf definierte Komplexe bilden, welche sich durch ihre grossen Komplexkonstanten charakterisieren. Die reinen Salze sind selber entweder schwer löslich, wie Quecksilberjodid, oder sie sind löslich, aber auch dann sind sie in Lösung nur wenig elektrolytisch gespalten. Wenn man also zu einem Anion, das sich zu Mercurion in oben beschriebener Weise verhält, ein gut ionisiertes Quecksilbersalz zufügt, so wird während der Komplexbildung zuerst die Leitfähigkeit abnehmen, sodann wird die Leitfähigkeit ein wenig zunehmen, bis sich das normale Salz gebildet hat; sodann verursacht ein fortgesetzter Zusatz von Reagens eine stärkere Zunahme der Leitfähigkeit. Wenn wir das Jodid als Beispiel nehmen, so können wir uns die Reaktionen wie folgt vorstellen:

Oggleich während der zweiten Stufe das gut ionisierte Mercurijodidsalz unter Bildung des schwer löslichen und praktisch nicht dissoziierten Mercurijodids verschwindet, so nimmt die Leitfähigkeit dennoch ein wenig zu, weil zu gleicher Zeit das Anion des Reagenses in Lösung geht. Nicht immer wird die Leitfähigkeitskurve so verlaufen, wie oben skizziert ist; dies hängt natürlich von den Eigenschaften der entstehenden Salze ab.

Eine Bedingung, welche wir schon im ersten Kapitel als unerlässlich zur Erhaltung brauchbarer Ergebnisse erkannt haben, ist, dass das Reagens gut löslich und dabei genügend ionisiert sei. Nun ist das Mercurinitrat zwar hinreichend dissoziiert, es löst sich aber nur schwer in Wasser, weil sich das schwer lösliche Oxysalz abscheidet. Man kann zwar durch Zusatz von Salpetersäure eine klare Lösung herstellen, aber man drückt dann durch den Zusatz der Säure die Genauigkeit der Leitfähigkeitsbestimmungen stark herab, wie wir dies

¹⁾ Fortsetzung von Seite 240 dieses Bandes.

im ersten Kapitel besprochen haben. Besser verhält sich das Quecksilberperchlorat, das in Wasser klar löslich ist und kein Oxysalz bildet. Aus einer Untersuchung, auf welche ich hier nicht weiter eingehen will, ergibt sich, dass das Perchlorat zwar sehr stark hydrolytisch gespalten ist, es wird aber kein unlösliches basisches Salz gebildet. Man kann daher auch leicht eine reine Lösung von Mercuriperchlorat darstellen, indem man eine reine Perchlorsäurelösung mit Quecksilberoxyd schüttelt, bis die Lösung gesättigt ist.

Die Perchlorsäure von Kahlbaum ist für diesen Zweck rein genug; das Quecksilberoxyd muss durch Auskochen mit Natriumcarbonat und Auswaschen mit Wasser chlorfrei gemacht werden. Wenn man von acidimetrisch eingestellter Perchlorsäure ausgeht, so hat die erhaltene Mercuriperchloratlösung fast dieselbe Stärke. Man kann dies noch durch Titration mit Rhodan nachprüfen. Zudem kann man leicht prüfen, ob die Lösung mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, indem man einen Überschuss von Chlornatrium hinzufügt. Das entstandene Natrium-Quecksilberchlorid reagiert neutral auf Dimethylamidoazobenzol (Dimethylgelb). Wenn die Mercuriperchloratlösung also noch einen Überschuss an nicht neutralisierter Säure enthält, so wird sie nach Zusatz eines Chlornatriumüberschusses sauer auf den Indikator reagieren. Die Mercuriperchloratlösung ist sehr lange haltbar, wenn man sie in Flaschen von gutem Glase aufbewahrt. Die starke Hydrolyse vom Mercuriperchlorat ist nun bei den Leitfähigkeitsbestimmungen nur von Vorteil, denn sie spielt erst eine Rolle, wenn bei der Titration das normale Salz entstanden ist und ein Überschuss des Reagenses vorhanden ist. Die durch Hydrolyse entstandenen Wasserstoffionen lassen dann die Leitfähigkeit viel stärker zunehmen, als es ohne Hydrolyse der Fall sein würde.

2. Bestimmung von Halogeniden, auch nebeneinander.

Chlorbestimmung in Trinkwasser.

Bei der Titrierung von Chlorid ändert sich die Leitfähigkeit im Anfang nur wenig. Wenn man von 0,1 n-Kaliumchlorid ausgeht (Kurve I, Fig. VIII), so verläuft die Leitfähigkeitskurve fast horizontal; bei der Titrierung von 0,01 n-Chlorid nimmt sie bis zum Äquivalenzpunkt ein wenig ab, und zwar im Anfange ein wenig unregelmäßig wegen der Komplexbildung. Die Resultate sind trotzdem genau, wie sich aus den folgenden Beispielen ergibt.

25 ccm 0,1 n-KCl + 25 ccm Wasser mit 1,038 n-Hg(ClO ₄) ₂ (Kurve I, Fig. VIII)		25 ccm 0,01 n-NaCl mit 0,1038 n-Hg(ClO ₄) ₂ (Kurve II, Fig. VIII)	
ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$	ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$
0	17,56	0	24,7
0,4	17,38	0,4	23,9
0,8	17,39	0,8	23,65
1,2	17,39	1,2	23,60
1,6	17,40	1,6	23,20
2,0	17,46	2,0	22,85
2,5	18,18	2,4	22,55
3,0	21,08	2,8	27,3
3,5	24,36	3,2	32,1
4,0	27,32	3,6	37,0
		4,0	41,8

Knickpunkt 2,41 ccm
ber. 2,41 ccm

Knickpunkt 2,40 ccm
ber. 2,41 ccm

Fig. 14.

Auch verdünntere Lösungen kann man noch genau titrieren. So verbrauchten z. B. 25 *ccm* 0,001 n-NaCl 2,53, bzw. 2,53 *ccm* 0,01 n-Mercuriperchlorat. 100 *ccm* 0,00025 n-Chlorid beanspruchten 2,55 und 2,58 *ccm* 0,01 n-Reagens. Die Abweichung beträgt also in dieser äusserst verdünnten Lösung nur 2—3 ‰. Ich versuchte nun, die Methode zur Chlorbestimmung in Trinkwasser anzuwenden. Aus verschiedenen Vorversuchen mit künstlichen Trinkwässern ergab sich nun, dass Bicarbonat sehr stark stört und ebenso, wenn auch in wesentlich geringerem Masse, auch Sulfat. Bei Anwesenheit von Bicarbonat entsteht ein gelber Niederschlag, der wahrscheinlich aus Oxysalz besteht. Auch wenn grössere Mengen Sulfat da sind, entsteht ein Niederschlag von nicht konstanter Zusammensetzung. Kleine Mengen Sulfat, wie sie in Trinkwasser vorkommen, stören jedoch fast nicht. So wurde eine Mischung von 25 *ccm* 0,001 n-Chlornatrium und 40 *ccm* 0,001 n-Sulfat mit 0,01 n-Hg(ClO₄)₂ titriert; verbraucht wurden 2,52 *ccm*, also eine Abweichung von 1 ‰. 100 *ccm* einer Lösung, welche 0,00025 n an Chlorid und 0,001 n an Sulfat war, beanspruchten 2,65 *ccm* 0,01 n Reagens; hier beträgt die Abweichung schon 6 ‰. 50 *ccm* einer Lösung, welche 0,0005 n an Cl' und SO₄' war, brauchten 2,60 *ccm* 0,01 n-Reagens; die Abweichung ist 4 ‰. Wie gesagt, ist die Störung durch Bicarbonat viel stärker als die durch Sulfat. Bei einer Chlorbestimmung muss man also mittels Säure, und zwar am besten mit Salpetersäure, das Bicarbonat entfernen. In gefärbtem Wasser verfährt man dann so, dass man zuerst den Bicarbonatgehalt durch Leitfähigkeitsmessung mit Säure titriert, dann bei der Chlorbestimmung zunächst die dem Bicarbonatgehalt entsprechende Säuremenge hinzufügt und schliesslich mit Mercuriperchlorat titriert. Aus verschiedenen Analysen ergab sich, dass man das Chlor so bis zu sehr grossen Verdünnungen bestimmen kann.

Bei der Titrierung von Bromid ist die Bildung des HgBr₄-Ions während der Titration deutlich merkbar, weil im Anfang die Leitfähigkeit abnimmt und nachher ein wenig zunimmt. Bei dem Punkt, der der Zusammensetzung K₂HgBr₄ entspricht, wird kein scharfer Knickpunkt gebildet, dagegen ist dies der Fall beim HgBr₂. Auch die Brombestimmung ist bis zu sehr grossen Verdünnungen genau ausführbar.

Bei der Titrierung von Jodid ist die Bildung vom Mercurijodidion viel deutlicher in der Kurve ausgesprochen. Dennoch entspricht der erste Knickpunkt nicht genau der Zusammensetzung K₂HgJ₄. Je ver-

dünnter die Jodidlösung ist, um so grösser wird die Abweichung. Dies wird durch die grössere Spaltung vom HgJ_4 -Ion in HgJ_2 und $2 \text{J}'$ bei steigenden Verdünnungen erklärt. Nachdem das HgJ_2 sich bei der Titration quantitativ gebildet hat, ist der Knickpunkt scharf ausgesprochen. Die Leitfähigkeit nimmt nach fortgesetztem Zusatz von Reagens stark zu, jedoch nicht regelmässig. Man muss nach der Fällung von HgJ_2 nach jedem Zusatz von Reagens ungefähr 1 Minute lang schütteln, bevor die Leitfähigkeit konstant ist. Die Erklärung dieser Tatsache ist wahrscheinlich die, dass das HgJ_2 sich im Überschuss des Reagenses unter Bildung von HgJ -Ionen löst.

Auch bei sehr verdünnten Jodidlösungen wird der zweite Knickpunkt bei HgJ_2 an der richtigen Stelle gefunden.

Das zeigen die beiden folgenden Beispiele, die Titration von 0,033 n und 0,01 n KJ.

25 ccm 0,1 n KJ + 50 ccm Wasser mit 1,038 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (Kurve III Fig. VIII)		25 ccm 0,01 n KJ mit 0,1005 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (Kurve IV, Fig. VIII)	
ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$	ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$
0	12,99	0	28,0
0,4	12,47	0,4	27,1
0,8	12,01	0,8	26,7
1,2	11,67	1,2	26,8
1,6	11,98	1,6	27,6
2,0	12,24	2,0	28,5
2,5	12,77	2,4	29,2
3,0	15,10	2,8	33,25
3,5	17,65	3,2	38,2
4,0	20,2	3,6	42,7
		4,0	46,7
Erster Knickpunkt: 1,16 ccm (ber. 1,207 ccm)		Erster Knickpunkt: 0,90 ccm (ber. 1,2 ccm)	
Zweiter Knickpunkt: 2,47 ccm (ber. 2,415 ccm)		Zweiter Knickpunkt: 2,50 ccm (ber. 2,485 ccm)	

Bei anderen Bestimmungen wurde gefunden, dass 25 ccm 0,1 n-KJ bis zum ersten Knickpunkt 1,15 ccm n-Reagens und bis zum zweiten Knickpunkt 2,51 ccm n-Reagens verbrauchten. Ebenso wurde gefunden, dass 25 ccm 0,01 n-KJ bis zum ersten Knickpunkt 0,9 ccm 0,1 n-Reagens und bis zum zweiten Knickpunkt 2,50 ccm 0,1 n-Reagens banden.

Wenn Chlorid neben Jodid vorhanden ist, so kann man schon voraussagen, dass beide Substanzen durch Leitfähigkeitsmessung mit Mercuriperchlorat nicht genau nebeneinander zu bestimmen sind. Zwar bleibt der erste Knickpunkt beim komplexen Mercurijodidsalz bestehen, jedoch entspricht dieser Punkt, wie wir gesehen haben, nicht genau der Zusammensetzung K_2HgJ_4 . Der zweite Knickpunkt, bei dem quantitativ HgJ_2 gebildet ist, wird gleichfalls nicht an der richtigen Stelle gefunden, wenn Chlorid vorhanden ist. So wurde z. B. eine Mischung von 15 ccm 0,1 n-KJ und 15 ccm 0,1 n-KCl mit 1,038 n- $Hg(ClO_4)_2$ titriert (vergl. Kurve V, Fig. VIII). Der erste Knickpunkt entsprach einer Menge Reagens von 0,68 ccm (ber. 0,714 ccm), der zweite von 1,700 ccm (ber. 1,447 ccm), der dritte von 2,895 ccm (ber. 2,89 ccm). Der totale Halogengehalt wird also richtig bestimmt, wie man ihn auch nach der Mohrschen Methode bestimmen kann. Den Jodidgehalt kann man jedoch nur angenähert aus der Stelle des ersten Knickpunktes ableiten. Auch andere Versuche ergaben dasselbe Resultat. Neben Bromid kann man Jodid auf obenstehende Weise gar nicht titrieren.

3. Rhodanid, Cyanid, Ferrocyanid, Ferricyanid.

Bei der Leitfähigkeitstiteration von Rhodanid ergibt sich ungefähr dasselbe Bild, wie bei der Bestimmung von Jodid und Bromid. Der erste Knickpunkt entspricht ungefähr der Zusammensetzung des Salzes $K_2Hg(CNS)_4$, jedoch ändert sich die Stelle dieses Punktes wie bei Jodid und Bromid mit der Verdünnung durch zunehmende Spaltung des komplexen Ions. So verbrauchten 25 ccm 0,1 n-Rhodanid bis zum ersten Knickpunkt ungefähr 1,3 ccm n-Reagens, wurde die Lösung zuvor mit 75 ccm Wasser verdünnt, so entsprach der erste Knickpunkt 1,5 ccm n-Reagens. Der zweite Knickpunkt, entsprechend $Hg(CNS)_2$, wurde in beiden Fällen genau an der richtigen Stelle gefunden. Ich bemerke hier, dass man Rhodanid auch direkt mit Mercurinitrat oder -perchlorat titrieren kann bei Verwendung von Ferriammonalaun als Indikator. Man titriert dann, bis die rot-orange Farbe eben verschwunden ist.

Bei der Titrierung von Cyanid ist die starke Komplexbildung sehr gut bemerkbar; bei $K_2Hg(CN)_4$ erhält man ein ausgeprägtes Minimum, dann nimmt bei fortgesetztem Zusatz von Reagens die Leitfähigkeit wieder zu, um schliesslich, nachdem sich das $Hg(CN)_2$ quantitativ

gebildet hat, wieder stärker zuzunehmen. Auch neben Chlorid ist Cyanid einfach durch Leitfähigkeitsmessung bestimmbar. Freie und an Benzaldehyd gebundene Cyanwasserstoffsäure kann man auch in dieser Weise einfach bestimmen. Weil man hierfür viele andere einfache Methoden hat, gehe ich hierauf nicht weiter ein.

Bei der Titrierung von Kaliumferrocyanid nahm ich mit Mercuriperchlorat als Reagens dieselben Erscheinungen wahr, wie mit Silbernitrat. Zunächst bildete sich mit dem Reagens ein dunkelblau gefärbter Niederschlag, der mit einem Überschuss von Reagens heller gefärbt und schliesslich weissgrün wird. Die Leitfähigkeitskurve hatte nun einen deutlichen Knickpunkt. So wurde gefunden, dass 25 ccm $\frac{1}{40}$ mol. Kaliumferrocyanid nur 2,03, bzw. 2,00 ccm n-Hg(ClO₄) verbrauchten. Der Niederschlag entspricht hier also einer Zusammensetzung von $K_2Hg_3[Fe(CN)_6]_2$, ist also dem Silbersalz analog. Wenn man nun mehr Reagens hinzusetzt, so nimmt die Leitfähigkeit nach einer Geraden zu, dennoch wird das Kaliummercuriferrocyanid in das normale Salz umgesetzt:

Dass diese Umsetzung sich in der Leitfähigkeitskurve nicht merkbar macht, haben wir beim Silbersalz schon erklärt. Durch analoge Versuche, wie sie beim Silbersalz beschrieben sind, wurde festgestellt, dass in der Tat zuerst das Doppelsalz gebildet wird, das sich mit mehr Reagens in das normale umsetzt. Von Adsorption ist bei dem Ferrocyanid, wie Dutoit meint, also keine Rede.

Ferricyanid verhält sich mit dem Quecksilberreagens wie mit Silbernitrat wieder normal. Es bildet sich das $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$. Während der Titration muss man vor dem Äquivalenzpunkt jedesmal nach dem Zusatz von Reagens eine halbe Minute schütteln, bevor die Leitfähigkeit konstant wird. Aber auch dann wird der Knickpunkt um $\pm 1\%$ zu früh gefunden.

4. Acetate, Formiate, Lactate und Salze von chlorierter Essigsäure.

Mercuriacetat und -formiat sind in Wasser schon beträchtlich löslich. Die Lösungen haben jedoch nur eine geringe Leitfähigkeit, weil die Salze wenig dissoziiert sind und dabei noch Komplexe bilden. Daher kommt es, dass man Acetate wie Formiate mit Mercuriperchlorat nach der Leitfähigkeitsmethode titrieren kann. Ich lege den Nachdruck darauf, dass dies die einzige bekannte direkte Titration dieser

Anionen ist; die anderen Methoden beruhen alle auf der Bestimmung der in Freiheit gesetzten Säure oder der Verdrängungskurve. Die Bestimmung gibt auch noch mit 0,01 n-Acetat brauchbare Resultate, wie sich dies aus den folgenden Beispielen ergibt. Bei der Bestimmung von 0,01 n-Lösung ist die elektrolytische Dissoziation des gelösten Salzes schon deutlich bemerkbar. Dennoch ist 0,01 n-Acetat noch genau bestimmbar.

25 ccm 0,1 mol. Na-Acetat mit 0,977 n-Hg(ClO ₄) ₂ (Kurve I, Fig. IX)		Dasselbe mit 25 ccm Wasser	25 ccm 0,0092 mol. Na-Acetat mit 0,1 n-Hg(ClO ₄) ₂ (Kurve II, Fig. IX)		
ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$		ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$	
0	15,0	12,8	0	17,47	17,32
0,5	15,7	13,5	0,5	18,74	18,57
1,0	16,6	14,3	1,0	19,94	19,76
1,5	17,7	15,1	1,5	21,35	21,0
2,0	18,6	15,85	2,0	22,9	22,57
2,5	19,6	16,7	2,5	26,1	25,7
2,8	21,25	18,2	2,8	29,2	28,9
3,2	23,8	20,4	3,2	33,7	33,4
3,6	26,5	22,7	3,6	38,3	37,6
4,0	29,1	24,84	4,0	42,6	42,1
Knickpunkt: 2,58 ccm (ber. 2,560 ccm)		2,58 ccm (2,56)	Knickpunkt: 2,27 ccm 2,275 ccm (ber. 2,30 ccm)		

Ebenso ist Formiat genau bestimmbar. So verbrauchten 25 ccm 0,1 mol. Natriumformiat 2,48 und 2,48 ccm n-Hg(ClO₄)₂. Bei der Titrierung von 0,01 mol. Lösung werden wegen der stärkeren Dissoziation des Mercuriformiats nicht mehr so genaue Resultate erhalten. In der Nähe des Äquivalenzpunktes ist die Leitfähigkeitskurve stark gebogen. So wurde gefunden, dass 25 ccm 0,01 mol. Formiat nur 2,40 und 2,37 ccm 0,1 n-Reagens verbanden. Bei der Titrierung einer Mischung von Acetat und Formiat findet man nur einen Knickpunkt, welcher der totalen Zusammensetzung der Mischung entspricht.

Aus weiteren Untersuchungen ergab sich, dass auch Butyrate und Valerianate mit Mercuriperchlorat bestimmbar sind.

Lactat verhält sich ungefähr wie Formiat. Eine 0,1 n-Lösung ist noch genau titrierbar, eine 0,01 n-Lösung ist schon zu stark dissoziiert, so dass letztere nicht mehr genau bestimmbar ist. Bei der

Titrierung von 0,1 n-Lösung nimmt die Leitfähigkeit nach Zusatz von wenig Reagens fast nicht zu, wahrscheinlich wegen der Bildung eines komplexen Salzes. Wenn jedoch ungefähr 20 % der benötigten Menge Reagens hinzugefügt sind, so nimmt die Leitfähigkeit nach einer Geraden zu. Es wurde gefunden, dass 25 ccm 0,1 n-Lactat 2,49 und 2,48 ccm n-Hg(ClO₄)₂ banden.

Fig. 15.

Monochloressigsäure verhält sich bei der Leitfähigkeitsbestimmung mit Mercuriperchlorat eigenartig. Es bilden sich nämlich zwei Knickpunkte. «Der erste entspricht ungefähr einer Zusammensetzung eines Salzes des Komplexes (CH₂ClCOO)₄Hg''.» Der zweite Punkt entspricht dem normalen Salz. Analytisch ist der erste Knickpunkt ohne Bedeutung, weil er nicht scharf bestimmbar ist, der zweite dagegen ist deutlich (vergl. Kurve III, Fig. IX). Im Gegensatz zur Essigsäure und der Monochloressigsäure ist die Trichloressigsäure mit Mercuriperchlorat nicht bestimmbar. Die Leitfähigkeitskurve ist fast eine Gerade, sie zeigt nur eine sehr schwache Biegung in der Nähe des Äquivalenzpunktes. Hieraus ergibt sich also, dass das Mercuritrichloracetat fast normal dissoziiert ist.

5. Salze von mehrbasischen aliphatischen Säuren.

Bei der Bestimmung von Oxalat nimmt die Leitfähigkeit nach Zusatz von 20 % der benötigten Menge Reagens nur sehr wenig ab. Der entstandene Niederschlag löst sich beim Umschütteln wieder. Bei fortgesetztem Zusatz von Reagens nimmt die Leitfähigkeit nur sehr wenig zu, das gelblich weisse Salz löst sich nicht mehr. Der Knickpunkt wird ungefähr um 10 % zu früh gefunden. Wahrscheinlich entsteht im Anfange der Titration ein komplexes Salz; mit mehr Reagens entsteht das normale Salz, das ein Teil des Oxalats mitreisst (vergl. bei Ferrocyanid).

Malonat bildet mit dem Mercurion ein stabiles komplexes Salz. Wenn man 25 *ccm* 0,05 mol. Malonat mit n-Mercuriperchlorat titriert, so löst sich der entstandene Niederschlag noch nach Zusatz von 1,2 *ccm* Reagens; nachdem 1,3 *ccm* zugefügt sind, ist dies nicht mehr der Fall (ber. 1,25 *ccm*). In der Leitfähigkeitskurve ist die Komplexbildung auch sehr deutlich bemerkbar, zuerst nimmt die Leitfähigkeit ab, dann bildet sich ein deutlicher Knickpunkt, der Zusammensetzung $K_2Hg(\text{Malon})_2$ entsprechend. (Vergl. die Kurven III u. IV des Jodids Fig. VIII). In der Nähe des Äquivalenzpunktes des normalen Salzes bildet sich wieder ein Knickpunkt. Dieser kommt ebenso wie bei Oxalat viel zu früh (10 bis 14 %).

Succinat verhält sich ungefähr wie Malonat, nur macht es den Eindruck, dass das komplexe Salz stärker gespalten ist, wie das entsprechende Malonat. Der erste Knickpunkt ist hier nicht deutlich. Der zweite Knickpunkt kommt ebenso wie bei Oxalat und Malonat zu früh, und zwar um etwa 5 %.

Alkalimalate verhalten sich auch ungefähr wie Malonate. Hier ist die Komplexbildung wieder sehr deutlich. Analytisch kann man die Salze jedoch ebensowenig wie die obenstehenden durch Leitfähigkeitsmessung bestimmen.

Tartrat verhält sich ungefähr wie Oxalat, auch hier ist die Komplexbildung bemerkbar. Dasselbe gilt von Citrat. Aus meiner Untersuchung ergab sich, dass sich alle diese Salze nicht mit Mercuriperchlorat bestimmen lassen.

6. Salze von aromatischen Säuren.

Im Gegensatz zu den unter 5 genannten Säuren sind Benzoat und Salicylat gut mit Mercuriperchlorat titrierbar. Bei der Gehaltsbestimmung

von zwei Handelspräparaten von Natriumbenzoat fand ich um 2 bis 2,5 % zu niedrige Werte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde der richtige Wert gefunden. Bei der Titrierung von Salicylat entsteht schon im Anfange ein feiner, schneeweisser Niederschlag von Mercurisalicylat von der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{CH}_4\text{OHCOO})_2$. Aus untenstehenden Beispielen ergibt sich, dass die beiden genannten Anionen gut bestimmbar sind. Bei der Bestimmung von Benzoat muss man in der Nähe des Äquivalenzpunktes wenigstens eine Minute warten, bevor man misst, sonst ist die Leitfähigkeit nicht konstant. Aus der Kurve ergibt sich, dass die elektrische Dissoziation des Mercuribenzoats deutlich bemerkbar ist. Bei der Titrierung von Salicylat ist die Leitfähigkeit gleich nach dem Zusatz von Reagens konstant. Sowohl bei der Titrierung von Benzoat wie von Salicylat nimmt die Leitfähigkeit vom Anfang an zu, weil die Beweglichkeit des Perchlorations viel grösser ist als die des ersetzten Ions.

25 ccm 0,1 mol. Na-Benzoat mit n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (Kurve I, Fig. X)		25 ccm 0,1 mol. Na-Salicylat mit n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (Kurve II, Fig. X)	
ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$	ccm Reagens	$\frac{1000-a}{a}$
0	10,8	0	14,15
0,5	11,8	0,5	15,05
1,0	12,8	1,0	16,05
1,5	13,8	1,5	17,18
2,0	14,85	2,0	18,18
2,5	16,75	2,5	19,33
2,8	18,0	2,8	21,15
3,2	20,75	3,2	24,25
3,6	23,9	3,6	27,4
4,0	26,9	4,0	30,3
Knickpunkt: 2,52 ccm (ber. 2,50 ccm)		Knickpunkt: 2,52 ccm (ber. 2,50 ccm)	

Weiter ergab sich aus meiner Untersuchung, dass Sulfophenylate nicht mit Mercuriperchlorat titrierbar sind, weil kein Knickpunkt auftritt. Wahrscheinlich sind viele aromatische Anionen mit dem genannten Reagens titrierbar; ich habe dies jedoch nicht weiter untersucht.

Fig. 16.

Zusammenfassung.

1. Für die Leitfähigkeits-Titrierungen mit Mercurisalz ist das Quecksilberperchlorat am geeignetsten.
2. Die Halogenide sind bis zu grossen Verdünnungen genau bestimmbar, jedoch nicht nebeneinander. Jodid ist nur angenähert neben Chlorid bestimmbar. Auch Rhodanid und Cyanid sind genau bestimmbar, letzteres auch neben Chlorid. Ferricyanid ist auf etwa 1 % genau titrierbar.
3. Ferrocyanid gibt mit Mercuriion ebenso wie mit Silber ein Salz von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{KM}_3^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CN})_6$, das mit einem Überschuss des Reagens in das normale Salz übergeht.
4. Acetate, Formiate, Monochloracetate, Lactate, Butyrate und Valerianate sind direkt mit dem Reagens titrierbar. Das Mercurisalz von Trichloressigsäure ist dagegen schon so stark dissoziiert, dass Trichloracetate nicht mehr titrierbar sind.
5. Salze von mehrbasischen aliphatischen Säuren können durch Leitfähigkeitsmessung mit Mercuriion nicht genau bestimmt werden.
6. Benzoat und Salicylat lassen sich mit Mercuriperchlorat nach der Leitfähigkeitsmethode genau titrieren.

Utrecht, Pharmazeutisches Laboratorium der Universität.