

Institut für anorganische Chemie der Math. —Phys. —Chem. —Fakultät
Direktor: Prof. Dr W. Hubicki

Włodzimierz HUBICKI i Henryk GROSZEK

**Potentiometrische Titration der AgNO_3 — Lösungen
in der Divers'schen Flüssigkeit mittels Na_2S**

**Potencjometryczne miareczkowanie roztworów AgNO_3 w cieczy
Diversa za pomocą Na_2S**

**Потенциометрическое титрование растворов AgNO_3 в жидкости
Диверса с помощью Na_2S**

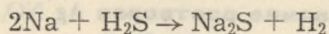
Die in unserem Institut vorgenommenen Untersuchungen über die Löslichkeit der Silbersalze in der Divers'schen Flüssigkeit führten zu folgenden Ergebnissen:

	g/100 ml bei 0°
AgCl	0,941 g
AgBr	1,099 g
AgJ	0,071 g
AgNO ₃	1,186 g
Ag ₂ SO ₄	1,965 g

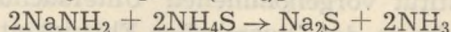
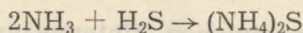
Dagegen Ag_2S ergab sich im NH_4NO_3 als praktisch unlöslich. Sowohl diese Daten, als auch die verhältnismässig nicht geringe Löslichkeit von Na_2S in der Divers'schen Flüssigkeit veranlassten uns, die Möglichkeit einer potentiometrischen Konzentrationsbestimmung der Ag-Ionen in der Divers'schen Flüssigkeit mit Hilfe des in demselben Lösungsmittel gelösten Na_2S zu untersuchen. Wie wir an Hand der für uns erreichbaren Literatur feststellen konnten, ist noch nicht versucht worden, potentiometrische Messungen in solchen nichtwässrigen Lösungsmittel, wie eben in der Divers'schen Flüssigkeit, auszuführen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien. Das chem. reine NH_4NO_3 (Firma F.O.Ch. Gliwice) wurde in einer Temperatur von $110\text{--}115^\circ$ getrocknet und darauf einige Tage im Exikator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Das so hergestellte Ammoniumnitrat wurde in Glaskolben bei 0° mit trockenem Ammoniakgas ca. 12 Stunden gesättigt. Die auf diese Weise gewonnene Divers'sche Flüssigkeit entsprach, wenn es um die Zusammensetzung geht, annähernd dem Molverhältnis $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Da das auf trockenem Wege hergestellte Na_2S immer bedeutende Mengen der Polysulfide und Oxidationsprodukte enthält, und das auf nassem Wege gewonnene H_2S aufweist, wurde die in den Versuchen gebrauchte Verbindung anders präpariert. Man löste nämlich in Dewars Gefässchen gewisse Mengen vom metallischen Natrium im flüssigen Ammoniak. Dann leitete man durch die blaue Natriumlösung im flüssigen Ammoniak H_2S , das man durch Erwärmen gleicher Teile von Paraffin und Schwefel gewonnen hatte. H_2S reagiert unter diesen Bedingungen nach der Gleichung:



und das teilweise entstandene NaNH_2 :



Die Sättigung mit H_2S wurde mit Verschwinden der Blaufärbung unterlassen. In die Lösung (Suspension) des entstandenen Na_2S fügte man solche Mengen von getrocknetem NH_4NO_3 hinzu, die zur Erzielung des Molverhältnisses von $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ nötig waren. Die auf diese Weise in der Divers'schen Flüssigkeit erhaltene Na_2S -Lösung wurde bei 0° weiter gesättigt, wonach man sie mit reiner Divers'scher Flüssigkeit verdünnte und schnell in Messkolben goss. Die Mengen von Schwefel, Ammoniak, und der Divers'schen Flüssigkeit wählte man so, damit Na_2S -Lösungen mit einer Konzentration von 0,001 bis 0,002 g/ml gewonnen werden konnten. Die Konzentration von S" bestimmte man potentiometrisch in wässrigen Lösungen bei Anwendung einer Silber- und einer Kalomelelektrode, wobei AgNO_3 als Fällungsreagenz diente. Da ungeachtet der Vorsichtsmassnahmen und der Wahl der entsprechenden Bedingungen die Lösungen in der Divers'schen Flüssigkeit infolge der Ammoniakausscheidung schnell den Faktor ändern, wurde keine spezielle AgNO_3 -Lösung hergestellt. Die zur Titration verwendeten AgNO_3 -Lösungen wurden folgendermassen hergestellt: In ca. 40 ml Porzellangefässchen wurden aus einer Mikrobürette verschiedene Mengen der wässrigen AgNO_3 -Lösung abgemessen und geringe Dosen von NH_4NO_3 dazugeschüttet. Darauf stellte man die Gefässchen in den Trok-

kenschrank in 110° , und nach vollständiger Entwässerung in einem Thermostat in 0° wurden die Gefässchen mit ca. 20 ml Divers'scher Flüssigkeit gefüllt. Diese Arbeitsweise hatte den Vorzug, dass man in verhältnismässig kurzer Zeit eine Reihe von Titrationen ausführen konnte.

Apparatur. Für die Messungen wurde ein in unserem Institut hergestellter Eisthermostat verwendet. In die Thermostatkammer stellte man Gefässchen mit der AgNO_3 -Lösung, eine Mikrobürette mit der Na_2S -Lösung, Stative mit Elektroden und einen elektrischen Rührer. Die Mikrobürette wurde mittels eines Quetschers, der aus Bestandteilen einer Fahrradbremse hergestellt wurde, ferngeöffnet. Während der Messungen wurde Ammoniakgas durch die Kammer geleitet. Eine an der Vorderwand des Thermostates angebrachte Lampe und eine sich im Innern befindende Glühbirne ermöglichten das Bürettenablesen. Als Potentiometer diente ein Apparat dänischer Produktion: pH 22 Radiometer Kopenhagen. Da die Kalomelelektrode ungeeignet war, (Hg_2Cl_2 wird unter Einwirkung vom Ammoniak disproportioniert) wurde nach vielen Versuchen folgendes Elektrodenpaar mit Erfolg angewandt: Silberelektrode und Silberfluoridelektrode. Die erstere stellte ein silberner Draht dar, die zweite ein Silberplättchen, das mit AgF elektrolytisch überzogen war und das man in ein mit gesättigter Lösung von AgF und NaF in der Divers'schen Flüssigkeit gefülltes Gefässchen tauchte. Das Gefässchen mit der Silberfluoridelektrode verband man mit der zu titrierenden Lösung durch einen Kapilarheber.

Während der Titration wurde von dem ersten Tropfen der hinzugeführten Na_2S -Lösung an, ein schwarzer Niederschlag von Ag_2S gefällt, der schnell koagulierte und sich am Boden des Messgefässchens festsetzte. Im Äquivalentpunkt, der ähnlich wie bei den wässrigen Lösungen dem

Tabelle I.

Nr	ml. AgNO_3	g AgNO_3	n l. Na_2S	verwend. g Na_2S	theoret. g Na_2S	Δ wg	Fehler %
1	1	0,0143	2,95	0,00333	0,00328	0,00005	1,5
2	1	0,0143	2,90	0,00328	0,00328	—	—
3	1	0,0143	2,85	0,00322	0,00328	0,00006	1,8
4	1	0,0143	2,85	0,00322	0,00328	0,00006	1,8
5	2	0,0286	5,8	0,00656	0,00656	—	—
6	2	0,0286	5,85	0,00661	0,00656	0,00005	0,7
7	2	0,0286	5,85	0,00661	0,00656	0,00005	0,7
8	3	0,0429	8,75	0,00989	0,00984	0,00005	0,5

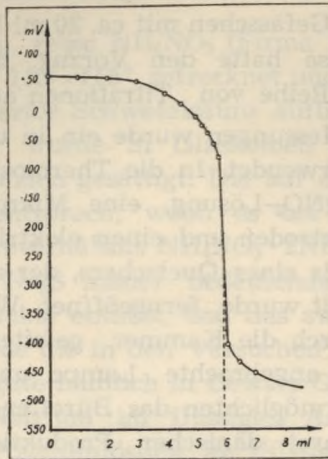


Abb. 1.

Tabelle II

ml Na ₂ S	mV
0	62
1	60
2	60
3	50
4	30
4,5	10
5,0	-10
5,2	-25
5,4	-40
5,6	-60
5,8	-80
6,0	-405
6,4	-435
6,9	-452

Atomverhältnis von 2Ag:S entsprach, erhöht sich das Potential mit einem Sprung auf ca. 400 mV. Die Potentialwerte wurden während der Titration schnell festgestellt. Die Messungszeit betrug von 15—20 Min. Eine Versuchsreihe bei der Konzentration des verwendeten Na₂S 0,00113 g/ml Divers'scher Flüssigkeit gibt die Tabelle I an.

Abb. 1 gibt die Ergebnisse der 6. Messung von Tabelle I an, dagegen veranschaulicht Tabelle II die diese Messung betreffenden Daten. Wenn man die sehr schweren Versuchsbedingungen und den infolge der Ammoniakausscheidung schnellen Wechsel des Faktors der Na_2S -Lösungen berücksichtigt, ist die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen sehr gut. Die Ergebnisse unserer Arbeit sind zugleich ein Beweis dafür, dass die Divers'sche Flüssigkeit mit Erfolg als Lösungsmittel bei potentiometrischen Titrationen verwendet werden kann. Da die Löslichkeit der einzelnen Salze in der Divers'schen Flüssigkeit von der in der wässrigen Lösungen verschieden ist, gibt die Anwendung der Divers'schen Flüssigkeit als Lösungsmittel neue analytische Möglichkeiten. Weitere Arbeiten darüber sind im Gang.

LITERATUR

1. Hubicki W., Głowińska M.: diese Arbeit, wie auch andere, die Löslichkeit der Salze in der Divers'schen Flüssigkeit betreffende, wird demnächst im Druck erscheinen.

STRESZCZENIE

W pracy niniejszej autorzy podali wyniki miareczkowania potencjometrycznego roztworu AgNO_3 w cieczy Diversa za pomocą roztworu Na_2S w tym samym rozpuszczalniku. Pomiar przeprowadzono w 0°C przy zastosowaniu elektrody srebrnej i fluorkosrebrowej. Tę drugą elektrodę tworzyła blaszka srebrna powleczone elektrolitycznie AgF , zanurzona w nasyconym roztworze AgF i NaF w cieczy Diversa. Zastosowanie elektrody kalomelowej, ze względu na dyzmutację Hg_2Cl_2 pod wpływem amoniaku, okazało się niemożliwe. Skok potencjału w punkcie równoważnym przy użytych stężeniach $0,0143\text{ g AgNO}_3$ w 20 ml cieczy Diversa i $0,00113\text{ g Na}_2\text{S/ml}$ tegoż rozpuszczalnika wynosił ok. 400 mV . Wyniki były powtarzalne, wskazujące na tworzenie się Ag_2S . Błąd pomiarów wynosił $1,5$ do $-1,8\%$.

РЕЗЮМЕ

В этой работе авторы передают результаты потенциометрического титрования раствора AgNO_3 в жидкости Диверса с помощью раствора Na_2S в этом-же растворителе. Измерения проводились в температуре 0°C , с применением серебряного и фторосеребряного электрода. Второй электрод сделано из серебряной пластинки электролитически покрытой AgF и погруженной в насыщенном растворе AgF и NaF в жидкости Диверса. Применение каломельного электрода в виду на дизмутацию Hg_2Cl_2 под влиянием аммиака оказалось невозможным. Скачок потенциала в эквивалентной точке при концентрации $0,0143$ г AgNO_3 в 20 мл жидкости Диверса и $0,00113$ г $\text{Na}_2\text{S}/\text{мл}$ в этом же растворителе составлял около 400 мВ.

Результаты были повторительны и указывали на возникновение Ag_2S .

Ошибка измерений была от $1,5$ до $-1,8\%$.