

Chemistry. — *Der Einfluss des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Konstanten.* (Neunte Mitteilung.) Von ERNST COHEN und J. J. A. BLEKKINGH Jr.

(Communicated at the meeting of February 24, 1940.)

Polarographische Analyse der bei 25.00° C. gesättigten Lösung des Bariumsulfats.

Einleitung.

In unserer siebenten¹⁾ und achten²⁾ Mitteilung wurde der Nachweis geführt, dass der Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Drucke (1 Atm.) ein bestimmter Wert zukommt, welcher nicht abhängt von dem Dispersitätsgrade des Bodenkörpers. Dieser Beweis wurde erbracht durch Messung des elektrischen Leitvermögens der gesättigten Lösung des chemisch und physikalisch reinen Sulfats. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir unsere Versuche zur Erhärtung dieses Ergebnisses auf polarographischem Wege. Zu diesem Zweck verwandten wir das polarographische Analysenverfahren, welches uns auch in stand setzte, die Ba-Ionenkonzentration der gesättigten Lösung quantitativ zu ermitteln, und aus dieser die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser zu berechnen. Sämtliche Versuche wurden bei 25.00° C. (und 1 Atm. Druck) ausgeführt.

Ueber die Bariumbestimmung auf polarographischem Wege haben J. HEYROVSKÝ und Mitarbeiter³⁾ bereits einige Untersuchungen angestellt. Indes entsprechen die Schlüsse, welche sie daraus betreffs der Löslichkeit des Bariumsulfats und des „Alterns“ des Niederschlags ziehen, dem Tatbestande keineswegs, da erstens das von ihnen verwendete Bariumsulfat nicht chemisch rein, zweitens aber ihre Lösungen nicht vorher filtriert waren.

A. Die Apparatur.

1. Eine ausführliche Beschreibung des auch von uns verwendeten Verfahrens gibt J. HEYROVSKÝ in dem Kapitel „Polarographie“ des Werkes „Physikalische Methoden der analytischen Chemie“ von W. BÖTTGER,

¹⁾ Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, **43**, 32 (1940).

²⁾ Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, **43**, 189 (1940).

³⁾ Collection **1**, 36 (1929); Phil. Mag. (6) **45**, 303 (1923).

Leipzig 1936, S. 260—323¹⁾. Für nähere Angaben verweisen wir auf die Dissertation von J. J. A. BLEKKINGH Jr., Utrecht 1938.

Der von uns verwendete Apparat von HEYROVSKÝ war von der Firma V. und J. NEJEDLY in Prag verfertigt. Das benutzte Spulengalvanometer war nach JULIUS²⁾ erschütterungsfrei aufgehängt. Es liessen sich bei maximaler Empfindlichkeit Stromstärken bis 10^{-9} Amp. bestimmen. Die weiter unten abgebildeten Polarogramme sind in ihrer ursprünglichen Grösse reproduziert worden. (Empfindlichkeit des Galvanometers $\frac{2}{3}$). Unsere Tropfelektrode bestand aus einer mit doppelt destilliertem Quecksilber gefüllten Kapillare aus Jenaer Glas, welche zu einer feinen Spitze ausgezogen war. Wir verwandten bei sämtlichen Versuchen dieselbe Kapillare, während das Quecksilberggefäss des Apparates sich stets 64 cm über dem unteren Ende derselben befand. In dieser Weise war es möglich reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen; dies ergibt sich aus unseren Figuren, welche sich auf Versuche beziehen, in denen stets zweimal dieselbe Lösung polarographiert wurde. Das Quecksilber aus dem Behälter strömte langsam durch einen gründlich gereinigten, 1 m langen, dickwandigen Schlauch aus transparentem Pararubber zur Kapillare.

B. Tetramethylammoniumjodid als indifferenten Elektrolyt.

2. Bei den Bestimmungen entfernten wir den Sauerstoff aus unseren Lösungen indem wir während 1 bis 2 Std., in manchen Fällen auch während längerer Zeit, reinen Wasserstoff durch dieselben leiteten. Es wird nämlich der Sauerstoff eher abgeschieden (bei -0.4 und -1.1 Volt) als das Barium (bei -1.95 Volt), was zu einer erhöhten Stromstärke Anlass geben würde.

Als indifferenten Elektrolyten versuchten wir zunächst (nach J. HEYROVSKÝ) Lithiumchlorid bzw. Lithiumchlorat (die Abscheidung des Li^+ erfolgt bei -2.3 Volt). Es gelang uns indes nicht hiermit befriedigende Resultate zu erzielen, wohl infolge der in den Lithiumsalzen vorhandenen Verunreinigung. Aber auch ohne Zusatz eines indifferenten Elektrolyten gelang es uns nicht unser Ziel zu erreichen.

Dagegen stellte sich heraus, dass eine Lösung des Tetramethylammoniumjodids (dieselbe zeigt erst bei -2.6 Volt eine ausgesprochene Leitfähigkeit) sich bei unseren Bestimmungen vorzüglich als indifferenten Elektrolyt eignete. Zwar enthielt das Präparat (pro analysi) von KAHLBAUM, auch nach sorgfältigem Umkristallisieren aus L. W.³⁾ noch Spuren H^+ —(?) und NH_4^+ — Ionen, wie sich aus Fig. 1 aus der Abweichung von einer

¹⁾ Neuere Literatur: „De polarographische methode met de druppelende kwikelektroden dienste van het pharmaceutisch onderzoek“ von J. MAAS, Dissertation Amsterdam, 1937, sowie auch „Chemische Analyse mit dem Polarographen“ von H. HOHN, Berlin 1937.

²⁾ Ann. Physik (3) **56**, 151 (1895).

³⁾ Vergl. unsere achte Mitteilung, § 1.

geraden Linie ergibt, welche bereits bei -1.6 Volt anfängt, sowie aus der schwachen Welle bei -2.1 Volt.

Wir stellten uns eine 0.01 n Lösung des Jodids in L.W. her, und gaben stets 45 cc der zu analysierenden Lösung zu 5 cc dieser Jodidlösung. Von dieser Mischung brachten wir etwa 20 cc in das W.G. und leiteten sodann während wenigstens 1 Std. Wasserstoff durch diese Lösung.

Bei sämtlichen Versuchen ist die Endkonzentration somit 0.001 n an Tetramethylammoniumjodid. Unsere Fig. 1 stellt das Ergebnis des blinden Versuchs mit dieser Lösung dar.

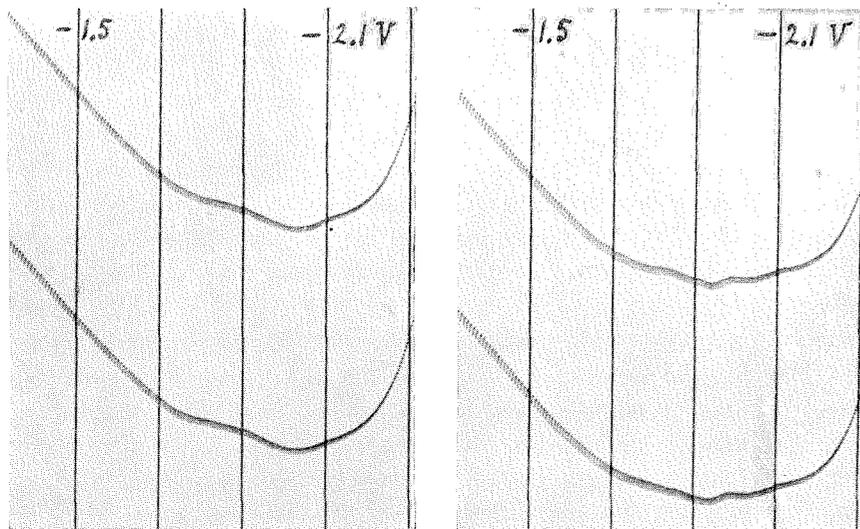


Fig. 1. 0.001 n, Tetramethylammoniumjodidlösung bei 25.00° C.

Fig. 2. Wasser, filtriert durch ein nicht völlig gereinigtes Glasfilter, durch welches vorher eine Bariumsulfatlösung filtriert war.

Ein äusserlich ziemlich sorgfältig gereinigtes Glasfilter gab beim Filtrieren von L.W. durch dasselbe noch Ba^{++} -Ionen an das Wasser ab, welche von vorher auf diesem Filter filtriertem Bariumsulfat herrührten. Dies zeigt sich deutlich in der Fig. 2 an der schwachen Welle bei -1.95 Volt. Wird das Glasfilter aber mit warmer, konzentrierter Schwefelsäure behandelt, und sodann gründlich mit L.W. ausgewaschen, so erhält man ein mit Fig. 1 völlig identisches Polarogramm.

C. Die Eichung mit Bariumchloridlösungen.

3. Bevor wir das polarographische Verfahren auf gesättigte Bariumsulfatlösungen anwandten, analysierten wir auf diesem Wege einige Bariumchloridlösungen bekannter Konzentration. Zu diesem Zwecke stellten wir uns Lösungen desselben her, welche 10^{-5} n bzw. 4×10^{-5} n waren. Wir benutzten $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (KAHLBAUM, p. a.), von welchem wir

zunächst festgestellt hatten, dass es genau 2 Mole Kristallwasser enthielt. Zwar enthält dieses Präparat 0.1% Sr^{++} , sowie Ca^{++} , dies hat indes für unseren Fall keine Bedeutung.

Die Fig. 3 und 4 zeigen die erhaltenen Polarogramme in ihren wahren Dimensionen.

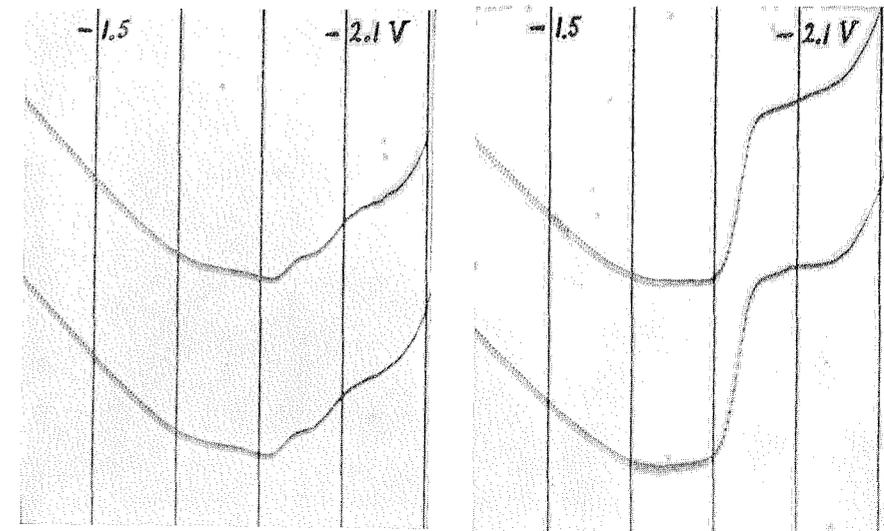


Fig. 3. 10^{-5} n, Bariumchloridlösung.

Fig. 4. 4×10^{-5} n, Bariumchloridlösung.

D. Versuche mit filtrierten, gesättigten Bariumsulfatlösungen.

4. Wie bei den Messungen des elektrischen Leitvermögens dieser Lösungen beschrieben wurde (achte Mitteilung), stellten wir uns Suspensionen von nicht zerriebenem, chemisch und physikalisch reinem $BaSO_4$ her, sowie solche des Sulfats, welches im Achatmörser zerrieben war. Im letzteren Falle verwandten wir stets 0.7 g des trocknen Sulfats, welches wir in 150 cc der gesättigten Lösung gaben. Sodann saugten wir die Suspension auf einem Glasfilter ab (achte Mitteilung § 6), und setzten zu 45 cc des Filtrates so schnell als möglich 5 cc der 0.01 n Tetramethylammoniumjodidlösung.

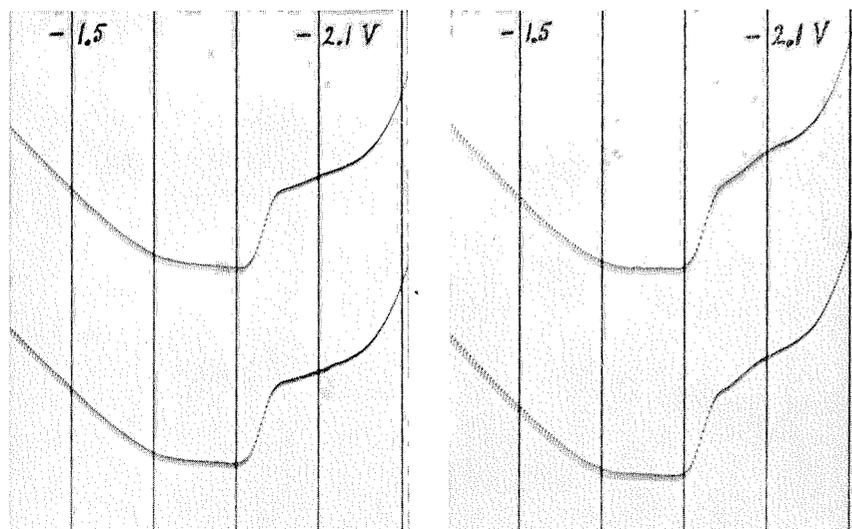
Sollte die Konzentration des Ba^{++} im Filtrat des zerriebenen Sulfats eventuell eine grössere sein, so wird dieselbe durch dieses Verdünnen nicht mehr verschwinden können, da die Lösung ungesättigt geworden ist.

Unsere Fig. 5 und 6 zeigen die Polarogramme der Lösungen, welche in der beschriebenen Art und Weise dargestellt wurden mittels des nicht zerriebenen, bzw. des zerriebenen Bariumsulfats.

Eine Differenz zwischen der Ba^{++} -Ionenkonzentration in diesen und vielen andern Versuchen, war nicht nachweisbar, auch nicht dann, wenn die Lösung während einiger Zeit ruhig gestanden hatte.

5. Aus den Mittelwerten des Grenzstromes (der Höhe der Welle)

und denen bei den Bariumchloridlösungen (Fig. 3 und 4), berechneten wir, dass die bei 25.00° C. gesättigte BaSO₄-Lösung 2.08×10^{-5} n ist, somit

Fig. 5. Nicht-zerriebenes BaSO₄Fig. 6. Zerriebenes BaSO₄

Gesättigte BaSO₄-Lösungen in Wasser bei 25.00° C.

2.43 mg gelösten BaSO₄ pro Liter enthält. Dabei wurde angenommen, dass das sich in Lösung befindliche BaSO₄ völlig elektrolytisch dissoziiert ist. Für das Löslichkeitsprodukt (Aktivitätsprodukt) Ba⁺⁺ × SO₄^{''} bei 25.00° C. ergibt sich hieraus der Wert 1.08×10^{-10} .

Dieser Wert stimmt überein mit demjenigen, welchen A. C. MELCHER¹⁾ mittels des elektrischen Leitvermögens gefunden hat.

E. Versuche mit nicht-filtrierten Bariumsulfatsuspensionen.

6. Auch einige Versuche mit nicht-filtrierten Suspensionen des Bariumsulfats, welches zuvor nicht, bzw. wohl zerrieben war, haben wir ausgeführt. Nachdem während 1 Std. Wasserstoff eingeleitet war, nahmen wir die Polarogramme auf, welche in Fig. 7 und 8 reproduziert sind.

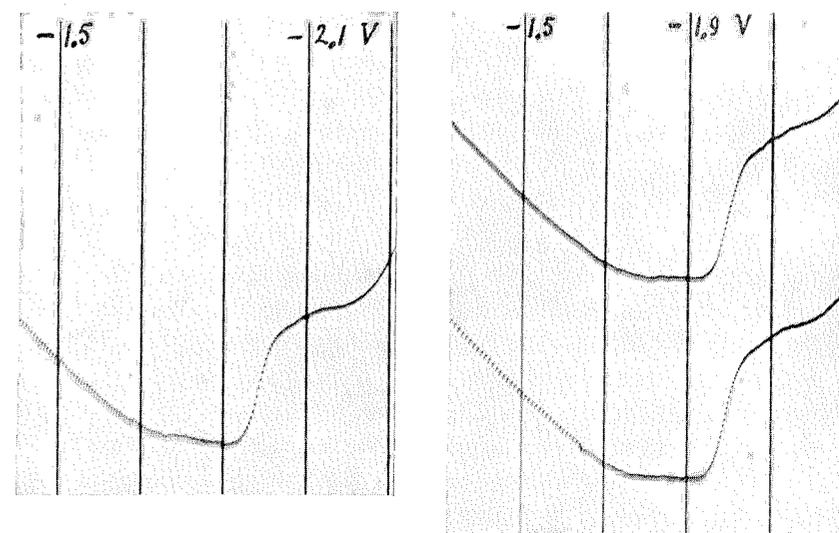
Auch hier ergeben sich gleiche Ba⁺⁺-Ionenkonzentrationen. Die zum Bodenkörper gehörigen Gegenionen werden offenbar nicht bei derselben Potentialdifferenz ausgeschieden, wie die freien Ba⁺⁺-Ionen der Lösung.

Handelt es sich darum die Konzentration des Sulfats mit der in den früheren Bestimmungen (in welchen 45 cc gesättigter Lösung verwendet wurden) zu vergleichen, so haben wir den 45/50 Teil des Ergebnisses in Rechnung zu ziehen, da jetzt ein Ueberschuss an Bodenkörper vorhanden ist, so dass sich 50 cc einer gesättigten Lösung bilden. Wir finden dann, dass diese Lösung 2.31×10^{-5} n ist, somit 2.71 mg Bariumsulfat pro Liter

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 32, 50 (1910).

enthält. Dabei ist wiederum angenommen worden, dass völlige Dissoziation vorliegt.

Die Löslichkeit des BaSO₄ in einer 0.001 n Tetramethylammoniumjodid-

Fig. 7. Nicht-zerriebenes BaSO₄Fig. 8. Zerriebenes BaSO₄

Suspensionen von BaSO₄ in einer 0.001 n. wässrigen Tetramethylammoniumjodidlösung bei 25.00° C.

lösung ist somit bei 25.00° C. $(2.71 - 2.43) = 0.28$ mg pro Liter, höher (etwa 10%), als die in Wasser. Auch hieraus ergibt sich, dass die Schlüsse von J. HEYROVSKÝ¹⁾ dem Tatbestande nicht entsprechen.

Zusammenfassung.

In unserer 7., 8. und 9. Mitteilung wurde sowohl mittels Leitfähigkeitsmessungen, wie auch auf polarographischem Wege der Nachweis erbracht, dass sich ein Einfluss des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit eines kristallisierten, chemisch und physikalisch reinen Stoffes (BaSO₄) nicht feststellen lässt, falls man durch geeignetes Filtrieren der gesättigten Lösung desselben dem Auftreten des „Dispersitätseffektes“ vorbeugt.

Mittels polarographischer Analyse erfolgte dann weiter die Feststellung, dass die Löslichkeit des Bariumsulfats bei 25.00° C. 2.43 mg pro Liter beträgt, und dementsprechend das Löslichkeitsprodukt 1.08×10^{-10} .

VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Utrecht, Februar 1940.

¹⁾ Collection 1, 36 (1929); Phil. Mag. (6) 45, 303 (1923).