

auszusprechen. Herrn Dr. Luther bitte ich gleichfalls, für das gewidmete Interesse meinen Dank entgegenzunehmen.

2. Theoretisches über die zu Grunde gelegte Methode.

Bevor auf die Untersuchung der Frage, inwieweit dieses Verfahren zur Titration von Säuren und Basen geeignet erscheint, eingegangen wird, sei erwähnt, dass Behrend¹⁾ sich einer im Prinzip gleichen Methode zur Bestimmung von Quecksilber bediente. Der Typus der Kette war folgender:

Quecksilber | Merkuronitrat—Merkuronitrat | Quecksilber.

Bei gleicher Konzentration des Elektrolyts ist die Kombination stromlos. Wird in der einen Flüssigkeit durch Zusatz von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, wodurch die betreffende Halogenverbindung ausgefällt wird, die Konzentration und damit der osmotische Druck der Merkurionen vermindert, so kommt ein von der verdünnten zur konzentrierten Lösung in der Kette fließender Strom zu stande. Die Potentialdifferenz wird um so grösser, je grösser der Unterschied der osmotischen Drucke der Hg -Ionen in den beiden Lösungen ist, und es erfolgt ein rasches Ansteigen der elektromotorischen Kraft, wenn die Konzentration der Hg -Ionen auf den Betrag wie z. B. in einer Quecksilberchlorürlösung gelangt.

Nach den Darlegungen von Ostwald²⁾ und den Untersuchungen von Neumann³⁾ und Smale⁴⁾ verhält sich eine mit Platin- oder Palladiumschwarz überzogene Platinelektrode, welche von Wasserstoff umgeben ist und teilweise in einen Elektrolyt taucht, wie eine Wasserstoffelektrode. Diese Elektrode ist ferner von Ostwald und Arrhenius zur Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration im Wasser und damit seiner elektrolytischen Dissoziationskonstante aus der elektromotorischen Kraft der Kette:

Platin—Wasserstoff | Säure—Alkali | Wasserstoff—Platin

benutzt worden. Der gefundene Wert \sqrt{K} steht in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden bestimmten und von Bredig⁵⁾ zusammengestellten Werten, welche ich hier folgen lasse:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 466 (1893).

²⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 895.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 193 (1894).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 575 (1894).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 829 (1893).