

D.
970.

Die Anwendung des Elektrometers
als Indikator

beim Titrieren von Säuren und Basen.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Wilhelm Böttger

aus Leisnig.

Mit 10 Figuren im Text.



8.5.22.
Technische Universität
Chemnitz
Universitätsbibliothek

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1897.

WA D 970-7

D
970-7

He

Tax - 60

1039

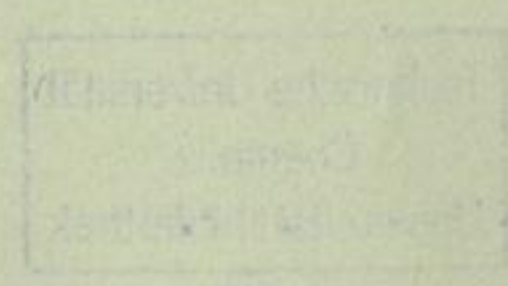
Die Anwendung der Elektronen
als Indikatoren
für die Bestimmung von Wasser und Alkoholen

von H. G. G. G.

Abdruck aus der Zeitschrift für physikalische Chemie

Separat-Abdruck aus:

„Zeitschrift für physikal. Chemie“, XXIV. Bd.



AW

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Meinen lieben Eltern

in dankbarer

Erinnerung

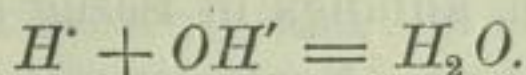
Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Theoretisches über die zu Grunde gelegte Methode. — 3. Elektroden. — 4. Apparate, Methoden und Präparate. — 5. Versuchsanordnung, Tabellen und Kurven. — 6. Besprechung der Versuchsergebnisse: Starke binäre Elektrolyte; schwache Säuren und Basen; Elektrolyte mit mehr als zwei Ionen. — 7. Schlussfolgerungen.

1. Einleitung.

In der Acidimetrie und Alkalimetrie spielen die Indikatoren eine wichtige Rolle. Für die Anwendbarkeit eines Körpers als Indikator ist sowohl die Natur desselben als auch diejenige der Säure, bezw. der Basis, welche verglichen werden sollen, massgebend. Die elektrolytische Dissociationstheorie hat hierüber, wie in vielen anderen Fällen, Klarheit gebracht, und es lässt sich nach den Ausführungen von Prof. Ostwald¹⁾ von vornherein sagen, welchen Indikator man zur Erkennung der Neutralität in jedem speziellen Falle anzuwenden hat.

Als Neutralisationsvorgang bezeichnen wir den Vorgang der Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu nicht dissociiertem Wasser nach dem Schema:



Da nämlich Wasser in ausserordentlich geringem Grade in die beiden Ionen gespalten ist, erfolgt dieser Vorgang praktisch vollständig in der angegebenen Weise. Das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen hat für Wasser und saure oder alkalische Lösungen einen konstanten Wert, welcher durch Zusatz geringer Mengen anderer Stoffe nicht merklich geändert wird, so dass, wenn, wie in einer Säurelösung die Konzentration der Wasserstoffionen n mal so gross als diejenige im Wasser ist, die Konzentration der Hydroxylionen n mal so klein sein muss.

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I. Bd., 799 und Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie S. 104 ff.

Durch Zusatz eines Indikators wird nun bezweckt, bei einem Neutralisationsvorgange das Vorwalten der Wasserstoff- oder Hydroxylionen zu erkennen. Der Indikator muss mit Wasserstoff- oder Hydroxylionen reagieren, selbst also diese oder jene abspalten. Das Erkennen geschieht durch Änderung der Farbe, welche mit einer Änderung des Dissociationszustandes des Indikators — dem Übergang nicht dissociierter Molekeln des Indikators in den Zustand der Ionen oder umgekehrt — verbunden ist. Bezüglich der Vorgänge in den einzelnen Fällen verweise ich auf oben genannte Werke, sowie auf spätere Stellen in dieser Arbeit.

Ein Indikator wird in einem gegebenen Falle um so brauchbarer sein, je plötzlicher und intensiver dieser Farbenwechsel erfolgt, was ausser von der Natur und der Dissociationskonstanten des Indikators auch von der „Stärke“ der Säure und Basis abhängt.

Für schwache wenig dissociierte Säuren und Basen giebt es nun entweder keinen Indikator oder der Umschlag erfolgt infolge Hydrolyse nicht so scharf, dass mit Sicherheit das Ende des Neutralisationsvorganges erkannt werden kann. Beispiele hierfür bieten Phosphor-, Arsen- säure und Anilin; bei diesen wird davon des nähern die Rede sein.

Vor der Anwendung dieser durch einen Farbenwechsel den Neutralitätspunkt angehenden Indikatoren müsste ohne Zweifel eine Methode den Vorzug verdienen, welche gestattet, mit Hilfe einer bequem und genau beobachtbaren Grösse die Änderung der Konzentration der Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionen — denn von diesen hängt der Grad der Acidität oder Alkalität ab — zu verfolgen. Ein solches Mittel besteht darin, dass man die Änderung der elektromotorischen Kraft einer Kombination aus zwei gleich beschaffenen Wasserstoffelektroden und zwei untereinander verbundenen, anfangs in Bezug auf Wasserstoffionen gleich konzentrierten Lösungen beim Neutralisieren der Säure in der einen Lösung ermittelt; denn es lässt sich erwarten, wie später gezeigt werden wird, dass in der Nähe des Punktes gleicher Konzentration von Wasserstoff- und Hydroxylionen eine geringe Konzentrationsverminderung jener eine beträchtliche Vermehrung der elektromotorischen Kraft zur Folge haben wird.

Diese Arbeit ist im physikalisch-chemischen Laboratorium mit Genehmigung des Herrn Prof. Ostwald auf Anregung des Herrn Privatdozent Dr. Paul ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Ostwald für die dankenswerten Ratschläge und das freundliche Entgegenkommen, Herrn Dr. Paul für die Unterstützung meinen Dank

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).

| | |
|--|--------------------------------|
| Arrhenius-Bredig: aus der Konstante des Anilins und dem Verhältnis dieser und der des Wassers $\sqrt{K} = 0.6 \times 10^{-6}$. | |
| Kohlrausch: aus der Leitfähigkeit des reinsten Wassers | bei 25° 0.6×10^{-6} . |
| Ostwald: aus der elektromotorischen Kraft der obigen Kette | $0.2 - 0.9 \times 10^{-6}$. |
| Wijs ¹⁾ : aus der Katalyse des Methylacetats | 0.1×10^{-7} . |
| Arrhenius und Shields ²⁾ : aus der Hydrolyse des Natriumacetats | 1.1×10^{-7} . |

Das Potential, welches sich an einer in einen Elektrolyt mit demselben Kation, bzw. Anion tauchenden Elektrode ausbildet, kann nach der osmotischen Theorie von Nernst³⁾ berechnet werden.

$$\pi = \frac{0.0002 T}{n_0} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

n_0 bedeutet die Anzahl positiver oder negativer Ladungen, welche das Ion besitzt, P den elektrolytischen Lösungsdruck und p den osmotischen Druck der in Frage kommenden Ionen. Der Faktor 0.0002 enthält die Gaskonstante R in elektrischen Einheiten, die Faradaysche Konstante und den Modulus der Briggschen Logarithmen.

P ist nach den Untersuchungen von Neumann, welcher die Werte für Metalle aus ihrer Potentialdifferenz in normaler Lösung eines das Metall als Ion enthaltenden Salzes bei Zimmertemperatur unter Berücksichtigung des Dissociationsgrades des Salzes in Atmosphären berechnete und dementsprechend eine absolute Spannungsreihe aufstellte, eine von der Natur des Metalles abhängige Grösse. Wasserstoff unter Atmosphärendruck ist auch in diese Reihe gestellt worden und befindet sich zwischen Blei und Kupfer; er wird durch Blei verdrängt und bringt Kupfer zur Abscheidung. Der Gasdruck des Wasserstoffs lässt sich jedoch — theoretisch beliebig, praktisch aber nur bis zu endlichem Grade⁴⁾ — vermehren oder vermindern und es ist möglich, die Stellung des Wasserstoffs in jener Reihe zu verschieben. Durch diese Bemerkungen will ich besonders auf das metallische Verhalten des Wasserstoffs hinweisen. Im Falle gleichen Druckes und verschiedener Konzentrationen desselben Elektrolytes an den beiden Elektroden berechnen sich die Potentialdifferenzen π_1 und π_2 zu:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 493 (1893).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 827 (1893).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 247 (1889).

⁴⁾ Nernst und Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 1 (1892).

$$\pi_1 = 0.0002 T \log \frac{P}{p_1}$$

$$\pi_2 = 0.0002 T \log \frac{P}{p_2}$$

Die Differenz zwischen den beiden Potentialsprüngen — die Spannung der Kette — ist sonach

$$\pi = (\pi_1 - \pi_2) = 0.0002 T \left(\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p_2} \right)$$

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{p_2}{p_1}$$

Die Potentialdifferenz ist somit — von Flüssigkeitsströmen vorläufig abgesehen — ausser von der absoluten Temperatur nur von dem Verhältnis der osmotischen Drucke in den beiden Lösungen abhängig. Diesen sind die Konzentrationen c_1 und c_2 der Ionen proportional.

Wird in einer Lösung c_1 immer kleiner gemacht durch Zusatz von OH' -Ionen, wodurch die H' -Ionen „neutralisiert“ werden, so wird die Potentialdifferenz proportional dem Logarithmus von $\frac{c_2}{c_1}$ wachsen, und sie wird sich einem bestimmten Werte nähern, wenn neben c_2 auch c_1 bekannt ist, d. h. wenn etwa die Konzentration der Wasserstoffionen in der verdünnten Lösung gleich derjenigen im Wasser geworden ist. Ein weiterer Zusatz von Alkali bewirkt eine beträchtliche Vermehrung der Hydroxylionen und somit eine gleiche Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration unter Bildung von Wasser; denn das Produkt beider hat, wie oben erwähnt, einen konstanten Wert. Es findet also auch dann noch eine schnelle Zunahme der Potentialdifferenz statt, welche bis ins Unbegrenzte wachsen würde, wenn es möglich wäre, die Wasserstoffionen in der Lösung zu vernichten. Die Erfahrung bestätigt dies auch vollkommen; wie weiter unten gezeigt werden wird, findet auch nach der mit den bisher gebräuchlichen Mitteln erkannten Neutralisation noch eine rapide Steigerung der Potentialdifferenz statt. Die Zunahme wird aber allmählich geringer, und die Potentialdifferenz nähert sich asymptotisch dem Grenzwerte.

Um noch anderweitige Vorgänge erörtern zu können, welche sekundären Einfluss auf die Spannung der Kette haben, erwähne ich an dieser Stelle die verwendete Anordnung, auf deren genaue Beschreibung ich zurückkommen werde. In zwei Bechergläser werden bekannte Mengen einer Säure gebracht, die Flüssigkeiten durch einen mit äquivalenter Lösung des betreffenden Salzes gefüllten und an den beiden Seiten mit Blase verschlossenen Heber verbunden, und in beide wird je eine mit

Wasserstoff umgebene Elektrode getaucht. Die Anordnung soll anfangs stromlos sein und war es auch in den meisten Fällen. Wurde nun zur Flüssigkeit in dem einen Becherglase Natronlauge hinzugesetzt, so bildete sich eine Potentialdifferenz aus, deren Grösse in der angegebenen Weise von dem Verhältnis der Wasserstoffionen-Konzentrationen abhängig ist. Die in die verdünnte Lösung tauchende Elektrode wird zur Anode, indem an dieser Wasserstoff aus dem neutralen in den elektrischen Ionenzustand übergeht. Da positive und negative Elektrizität in gleicher Menge entstehen müssen, bildet sich an der Berührungsfläche von Elektrode und Elektrolyt eine Doppelschicht aus, welche dem Lösungsdruck entgegenwirkt, und deren Grösse von dem Verhältnis $\frac{P}{p}$ abhängt. An der anderen Elektrode spielt sich der umgekehrte Vorgang ab, es wird gasförmiger Wasserstoff abgeschieden, die Flüssigkeit negativ, die Elektrode positiv elektrisch geladen; sie wird zur Kathode. Ganz die gleichen Betrachtungen gelten für den umgekehrten Fall der Titration von Basen mit Säuren. Auch für diesen Zweck lassen sich Wasserstoffelektroden verwenden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Elektrode, welche in diejenige Flüssigkeit taucht, zu der Wasserstoffionen gefügt werden, zur Kathode, die in die basische Lösung tauchende zur Anode wird.

Ausser den Potentialdifferenzen, deren Entstehung an die Berührungsstelle der Elektroden mit dem Elektrolyt gelegt wird, kommen noch elektromotorische Kräfte kleinerer Grössenordnung in Betracht, welche von der Diffusion der Flüssigkeiten an der Berührungsfläche herrühren sog. Flüssigkeits- oder Diffusionsspannungen.

Berühren sich zwei Flüssigkeiten von gleicher Gesamt-, aber verschiedener Partialkonzentration der Ionen, so findet eine allmähliche Vermischung durch Diffusion statt, es wandern die Ionen von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes. Infolge der verschiedenen Geschwindigkeit der einzelnen als freie Teilchen sich bewegenden Ionen, mit welcher der Ausgleich stattfindet, nimmt die verdünnte Lösung, — hier Salzlösung — die Elektrizität des schneller wandernden Ions an. Die Theorie dieser Flüssigkeitsströme ist von Nernst und Planck¹⁾ gegeben worden.

Die sich zwischen Säure-Salz und Salz-Alkali ausbildenden Potentialdifferenzen sind zu den beobachteten zu addieren, wenn diese mit den berechneten verglichen werden sollen, da die Salzlösung gegenüber der Säure positiv und gegenüber dem Alkali negativ geladen wird, die Rich-

¹⁾ Nernst, Zeitschrift für physik. Chemie 2, 613 (1888); 4, 139 (1889). — Planck, Wied. Ann. 39, 161 (1890); 40, 561 (1890).

tung also entgegengesetzt derjenigen des Konzentrationsstromes ist. Nernst¹⁾ hat die Werte der von der Vermischung der sich berührenden Flüssigkeiten herrührenden Potentialdifferenzen bei der Kombination:

Wasserstoffelektrode | Säure-Salz-Alkali | Wasserstoffelektrode
nach der Planckschen Formel²⁾ berechnet und gefunden für

Normal-Salzsäure | $\frac{1}{2}$ -normal-Chlornatrium — 0.0392 Volt

$\frac{1}{2}$ Norm.-Chlornatrium | Normal-Natronlauge — 0.0262 „ .

Bei meinen Versuchen wird der Wert nie erreicht, sondern mag im höchsten Falle 0.05 — 0.06 Volt betragen.

Die Gründe, aus welchen im folgenden auch diese Potentiale nicht in Rücksicht gezogen wurden, sind die folgenden.

1. Es kommt hier nicht auf die absoluten Werte der Potentialdifferenzen, sondern nur auf die Unterschiede an.

2. Es ist nicht möglich, den Wert der Diffusionsspannung in jedem Momente der Titration auch nur einigermaßen genau zu ermitteln. Eine annähernd genaue Rechnung ist nicht ohne einen unverhältnismässig grossen Aufwand von Zeit zu führen und aus dem vorher genannten Grunde unterblieben.

3. Massgebend ist ferner der Umstand, dass, so lange die in Bezug auf H -Ionen verdünnte Lösung noch sauer reagiert, auch hier die Wasserstoffionen in die Salzlösung diffundieren und daher eine positive Ladung bewirken werden. Dadurch wird besonders am Anfange der Titration die Spannung: Säure-Salz nahezu aufgehoben oder doch vermindert, so dass in der Nähe des Neutralisationspunktes nur der Potentialsprung Säure-Salz in Rechnung zu ziehen sein würde. In dem Masse als die Konzentration der OH -Ionen zunimmt, wird der Fehler vergrössert, indem diese in die Salzlösung diffundieren und dieselbe negativ laden.

In der That habe ich diese Vorgänge beobachten können. Färbte ich die schwach alkalisch gemachte Salzlösung im Heber durch Zusatz von etwas Phenolphthalein rot, so trat, bald nachdem der Heber in die Bechergläser getaucht worden war, von beiden Seiten ausgehend, Entfärbung ein, während später in dem mit der basischen Lösung in Berührung stehenden Schenkel die rote Farbe wieder auftrat.

Die von Worm Müller³⁾, welcher schon mit Säure-Alkali-Ketten arbeitete, gemachte Beobachtung, dass durch Anwendung von Blase eine

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 155 (1894).

²⁾ Wied. Ann. 40, 560 (1890).

³⁾ Pogg. Ann. 140, 114 (1870).

Potentialdifferenz bedingt wird, ist ausser Acht gelassen worden, weil dieselben sich teilweise aufheben oder wegen ihrer Grösse nicht in Betracht kommen.

Die schliesslich noch zu erörternde Frage, ob sich das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffgas und Wasserstoffionen so schnell herstellt, dass die Verwendung dieser Methode zur Bestimmung des Neutralisationspunktes von Säuren und Basen möglich ist, wird durch zahlenmässige Belege bei den einzelnen Versuchen bejaht werden.

3. Elektroden.

Auf den Rat von Herrn Prof. Ostwald wurden mit Palladium überzogene Goldelektroden verwendet. Die Goldbleche waren an einem Platindraht befestigt und dieser in die enge Röhre des nach Angabe des Herrn Dr. Paul angefertigten und durch Figur 1 dargestellten Rührers eingeschmolzen. Der glockenförmig erweiterte, unten mit zwei Füßen versehene Teil dient zur Aufnahme von Wasserstoff. Das Überziehen mit Palladium geschah auf elektrolytischem Wege unter Benutzung von zwei Akkumulatoren und ohne Einschaltung von besonderem Widerstand.

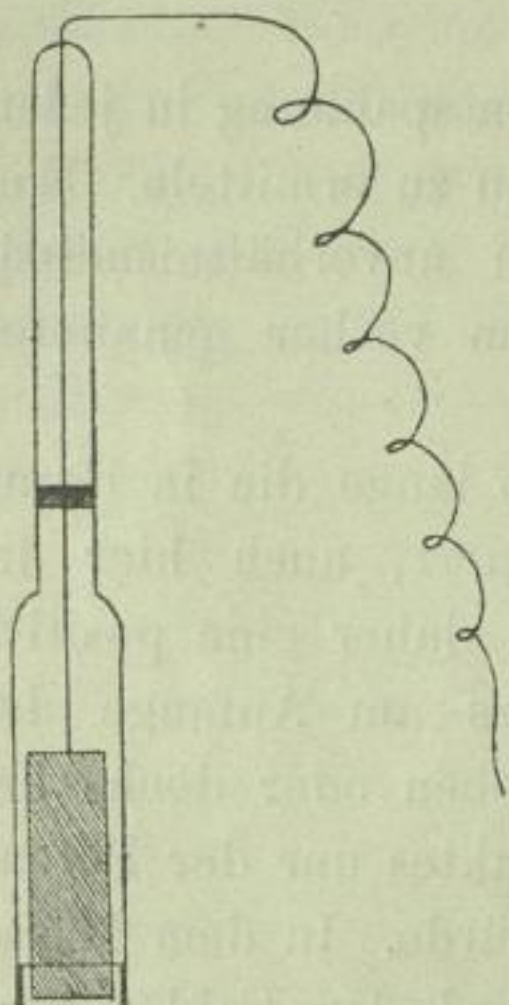


Fig. 1.

Der glockenförmig erweiterte, unten mit zwei Füßen versehene Teil dient zur Aufnahme von Wasserstoff. Das Überziehen mit Palladium geschah auf elektrolytischem Wege unter Benutzung von zwei Akkumulatoren und ohne Einschaltung von besonderem Widerstand.

Als Elektrolysierflüssigkeit diente eine ca. zwei-prozentige Palladiumnitratlösung. Durch sorgfältiges Auswaschen mit warmem Wasser gelingt es sehr bald, Elektroden von der Beschaffenheit zu erhalten, dass zwei in gleich konzentrierte Säure getauchte keine Potentialdifferenz aufweisen, die

im allgemeinen grösser ist als 0.003 Volt. Während ich dieselben früher in Wasser aufbewahrte, wodurch gleichzeitig die anhaftenden Flüssigkeiten ausgewaschen wurden, erkannte ich es im Laufe der Versuche für zweckmässig, die Elektroden in ein Becherglas über angefeuchtetes Filterpapier zu stellen und vor jedem Versuche gut auszukochen, weil das Palladium nicht sehr fest haftete und im ersteren Falle der Überzug sich an einzelnen Stellen löste.

Der Wasserstoff wird vom Palladium bei der sehr feinen Verteilung rasch aufgenommen und kann nicht sehr tief eindringen, weil Gold für denselben kein Diffusionsgebiet ist. Nach Versuchen von Root¹⁾ im Helmholtzschen Laboratorium findet nämlich, wenn Wasserstoff elek-

¹⁾ Pogg. Ann. 9, 416 (1876).

trolytisch auf Platin abgeschieden wird, eine langsame Diffusion aus den äusseren Schichten in das Innere statt¹⁾). Dies hat zur Folge, dass der Druck des Gases in der Elektrode sich langsam ändert. Die Resultate der Versuche mit blanken Platinelektroden und gasförmigem Wasserstoff waren nicht hinreichend deutlich. Es ist aber anzunehmen, dass, wenn Platin mit Palladiumschwarz überzogen ist, welches Wasserstoff weit schneller und in grösseren Quantitäten aufnimmt, die Verminderung der Konzentration des Wasserstoffs an der Oberfläche deutlicher hervortritt. Bei Verwendung eines Materials, welches, wie Gold, für Wasserstoff kein Diffusionsgebiet ist, bleibt das Gas nur in den oberen Schichten und übt einen konstant bleibenden Druck aus, da etwaige Druckunterschiede zwischen dem okkludierten und dem im Wasser gelösten Wasserstoff (es überzieht die Elektroden eine wässrige Lösung von Wasserstoff) rasch ausgeglichen werden. Findet dagegen Diffusion aus dem Palladium in das Innere des Materials statt, so werden so lange Schwankungen im Druck und damit auch in den Potentialdifferenzen auftreten können, bis das Innere keinen Wasserstoff mehr aufzunehmen vermag. Da der Vorgang aber sehr langsam erfolgt, wird dieser Zustand erst nach sehr langer Zeit erreicht.

Zahlenmässige Belege für das verschiedene Verhalten solcher Elektroden kann ich deshalb nicht angeben, weil ich nach wenigen Vorversuchen mit Platin-Palladiumelektroden, nur solche aus Gold verwendete. Immerhin habe ich beobachtet, dass die letzteren sich besser bewährten.

Ausser mit diesen Elektroden wurden noch einige Versuche gemacht mit solchen aus Palladiumblech, welche elektrolytisch mit Wasserstoff beladen waren und direkt in die Säure tauchten. Abgesehen von dem Umstande, dass es schwierig war, die Elektroden auf gleiches Potential zu bringen, erwiesen sie sich deswegen unbrauchbar, weil die Werte während der Beobachtung ausserordentlich schwankten und die Potentialdifferenz nicht den halben Wert erreichte von der derselben Kombination mit den anderen Elektroden. Zum Beispiel fand in der Nähe des Neutralisationspunktes oder besser gesagt, beim Übergang aus saurer in alkalische Reaktion eine Zunahme der Spannung um 0.100 Volt statt, während die mit Palladium überzogenen und mit gasförmigem Wasserstoff in Berührung stehenden Goldelektroden eine solche von 0.35 Volt zeigten.

Es kann dies auf die obenerwähnte Bewegung des Wasserstoffs in der Elektrode zurückgeführt werden. Wegen der grossen Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff wird die Diffusion in höherem Grade eintreten

¹⁾ Diese Beobachtung ist auch schon von Crova, Fortschr. d. Physik 20, 480 (1864) gemacht worden.

und der Gasdruck erheblichere Schwankungen aufweisen. Ist der Wasserstoff an der Oberfläche verbraucht, so wird wieder Gas aus dem Innern nachdringen und der Gasdruck allmählich zunehmen. Das Entgegengesetzte gilt für den Vorgang an der anderen Elektrode, der abgeschiedene Wasserstoff dringt nur allmählich in das Innere und erreicht langsam einen konstanten Wert.

4. Apparate, Methoden und Präparate.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschah nach der Poggendorf-Ostwaldschen Kompensationsmethode. Die Schaltung wird durch Fig. 2 erläutert.

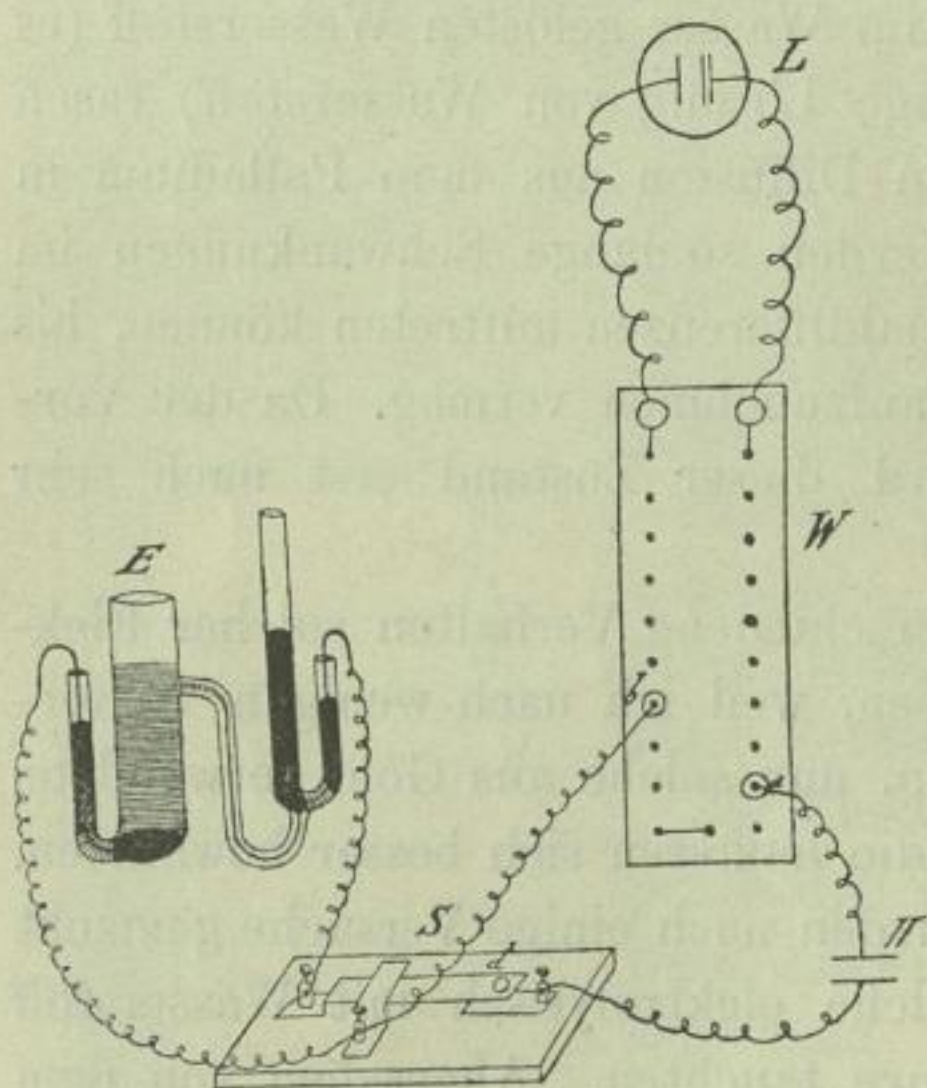


Fig. 2.

Das Arbeitselement L ist mit dem Widerstandskasten W , welcher einen Widerstand von 1000 Ohm enthält, verbunden. Es ist nun die Einrichtung getroffen, dass alle dekadischen Bruchteile des Widerstandes von 1000 bis 10 Ohm abgezweigt und dementsprechend alle Bruchteile bis $\frac{1}{100}$ der Klemmspannung, welche längs des ganzen Widerstandes abfällt, zum Kompensieren verwendet werden können. Die zu messende Kette π wird gegen L geschaltet. In diesem Stromkreis befindet sich der Schlüssel S . Durch ihn ist die Verbindung mit

dem Elektrometer hergestellt und zwar so, dass das letztere immer in sich geschlossen ist und durch einen Druck auf den Taster d der Schluss des Kreises E, b, a, π, E bewirkt werden kann. Erfolgt in der durch ein Mikroskop beobachteten Kapillare des Elektrometers keine Veränderung der Stellung des Quecksilberfadens, so ist die Potentialdifferenz der Kette π gleich der von L abgezweigten. Im anderen Falle sind die Stöpsel von W so lange zu verändern, bis zwischen zwei Stellungen Ausschläge in entgegengesetztem Sinne erfolgen. Aus der Grösse der letzteren nach Teilen der am Okular des Mikroskops angebrachten Skala kann derjenige Widerstand durch Rechnung ermittelt werden, bei dem der Quecksilberfaden in Ruhe bleibt. Es ist dann

$$\pi = L \cdot \frac{W}{1000},$$

wo W gleich dem gestöpselten Widerstand zu setzen ist. Zur spezielleren Kenntnisnahme verweise ich auf Ostwalds Handbuch für physikochemische Messungen S. 253 u. f.

Vor und nach jedem Versuche wurde die Klemmspannung der Arbeitskette gegen ein Normalelement (Weston) verglichen. Das letztere war nebst fünf anderen im Laboratorium befindlichen mit einem Clark-Element von der Reichsanstalt geaicht. Die Übereinstimmung der Weston-Elemente untereinander war eine ganz vorzügliche. Die Klemmspannung der als Arbeitskette dienenden Leclanché-Elemente war oft wochenlang konstant, es kamen aber auch Abweichungen bis 0.06 Volt vor. Später verwendete ich zu dem Zwecke einen Akkumulator, welcher sich sehr gut bewährte und nur in Ausnahmefällen erhebliche Schwankungen zeigte.

Die Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum in Berlin und E. Merck in Darmstadt bezogen. Die Säuren wurden mit Natronlauge, die Basen mit Chlorwasserstoffsäure titriert. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass sie annähernd ein Äquivalent in zwei Litern enthielten und auf Salzsäure, deren Titer mit Calciumkarbonat und Borax ermittelt worden war, bezogen. Bei Säuren, welche sich nicht scharf titrieren lassen, wie Phosphor- und Arsensäure, bestimmte ich den Gehalt auch gewichtsanalytisch, bei arseniger Säure durch Titration mit Jodlösung.

Die Bereitung der Natronlauge geschah nach der von Paul¹⁾ angegebenen Methode aus metallischem Natrium und Wasser, welches durch Durchleiten von kohlensäurefreier Luft von gelöster Kohlensäure befreit worden war.

5. Versuchsanordnung, Tabellen und Kurven.

Versuche. Die im theoretischen Teile bereits kurz erwähnte Versuchsanordnung war so, dass in zwei Bechergläser abgemessene Mengen Säure oder Basis gebracht und in die Flüssigkeiten die Elektroden getaucht wurden. Nur in zwei Fällen, bei Kohlensäure und Borsäure, ist von der Zusammenstellung:

H -Elektr. | Säure—Neutralsalz—Säure | H -Elektr.

abgewichen, und einerseits der wenig leitende Elektrolyt durch Schwefelsäure und das Salz der betreffenden Säure durch Natriumsulfat ersetzt worden. Es hat dies zur Folge, dass von Anfang an eine von dem

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 105 (1894).

Konzentrationsverhältnis in der erwähnten Weise abhängige Potentialdifferenz vorhanden ist. Der Verlauf der Titration tritt in unveränderter Weise zu Tage, da die Werte um einen konstanten Betrag erhöht sind.

Der Wasserstoff, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und durch Durchleiten durch eine Batterie von Waschflaschen, welche Kaliumpermanganat, Bleinitrat, Silbernitrat und Wasser enthielten, gereinigt, wurde durch eine entsprechend gebogene und unten in eine Spitze ausgezogene Glasröhre unter die Glocke geleitet. Es sind nach angestellten Versuchen nur wenige Minuten erforderlich, um unter diesen Umständen aus einem grösseren, unter Wasser getauchten Gefässe die Luft zu verdrängen; es wurde jedoch immer wenigstens fünf Minuten lang Wasserstoff eingeleitet.

Die so vorbereiteten Flüssigkeiten wurden durch einen mit dem Neutralsalz gefüllten Heber verbunden und gegen das Arbeitselement geschaltet. Waren geringe Potentialdifferenzen vorhanden, so wurde die Kette einige Zeit geschlossen; in den meisten Fällen war dies aber nicht notwendig. Es sei hier erwähnt, dass es auf einen gleichmässigen Überzug mit Palladium anzukommen scheint und dass sich bei schwachen Säuren und Basen, wie Essigsäure und Benzylamin, dieser Einfluss besonders geltend machte.

Die Titration wurde nun so ausgeführt, dass gemessene Mengen Natronlauge, bez. Salzsäure zugesetzt, die Flüssigkeiten mit dem Rührer durchgemischt und nach ca. einer Minute die Beobachtung gemacht wurde. In den Fällen, wo anders verfahren wurde, wird bei Besprechung der Versuche näheres mitgeteilt.

Bei starken Säuren erwiesen sich die so erhaltenen Werte einige Minuten konstant, nur in der Nähe des Neutralisationspunktes, wo eine rapide Steigerung der Spannung der Kette stattfindet, nahmen die Werte etwas ab. Die Abweichungen sind jedoch im allgemeinen so gering, dass die Punkte nicht ausserhalb der Kurve liegen. Bei schwachen Säuren und Basen (Essig-, Propion-, Phosphor-, Arsensäure, Ammoniak, Anilin u. a.) zeigen die Werte auch schon am Anfange grössere Schwankungen, welche vielleicht auf Polarisation an den Elektroden zurückzuführen sind. In solchen Fällen und bei schlechter Übereinstimmung der Kurven ist die geringere Genauigkeit durch eine grössere Anzahl von Beobachtungen kompensiert worden.

Später sind die Versuche, um einen Anhalt dafür zu haben, wie der mit Hilfe des Elektrometers beobachtete Neutralisationspunkt mit dem durch einen anderen Indikator erkannten zusammenfällt, so aus-

geführt worden, dass in jedes Becherglas zur Säure etwas Phenolphthalein gegeben und möglichst dann eine Beobachtung angestellt wurde, wenn eben Rotfärbung eintrat. Bei der Titration der alkalisch reagierenden Flüssigkeiten wurde Äthylorange als Indikator benutzt.

Tabellen und Kurven. Zur Erläuterung der Tabellen und Kurven schicke ich der Besprechung der einzelnen Fälle folgendes voraus.

Aus den nach den einzelnen Bestimmungen gezeichneten Kurven ist in der Regel, wenn nicht ganz beträchtliche Abweichungen oder Anfangspotentialdifferenzen vorlagen, eine Mittelkurve konstruiert worden, welche die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der zugesetzten Menge der entsprechenden Flüssigkeit zum Ausdruck bringt. Zur Kontrolle wurden für die angegebenen Punkte aus den einzelnen Versuchen die entsprechenden Werte graphisch interpoliert und der Mittelwert aus den drei, bez. mehr Bestimmungen in der dritten Kolumne der Tabellen angegeben. Die in der vierten Kolumne angegebenen Differenzen beziehen sich auf die Unterschiede dieser und jener Werte. In den Spalten V bis VII sind die Differenzen der Einzelbestimmungen gegen die Mittelwerte aufgeführt.

Dieses Verfahren konnte nur in dem zur Abscissenachse wenig geneigten Teile der Kurve, also demgemäss nicht in dem den Übergang aus saurer in alkalische Reaktion und den entgegengesetzten Vorgang repräsentierenden Teilen angewendet werden. Infolge Diffusion der Wasserstoffionen in die Salzlösung, welche je nach der Dauer des Versuchs und wegen anderer Umstände in den einzelnen Fällen einen wechselnden Betrag hat und demgemäss keinen Vergleich für jene Teile zulässt, wo geringen Zusätzen grosse Zunahmen der elektromotorischen Kraft entsprechen, fallen die Kurven nicht zusammen, sondern verlaufen mehr oder weniger parallel. Aus diesem Grunde führe ich in den mit *b* bezeichneten Tabellen die Werte für die Einzelbestimmungen während dieses Teiles an.

Die Werte der Kolumne I sind zur graphischen Darstellung verwendet worden.

Beim Vergleich dieser Einzelbestimmungen ergibt sich bei einigen Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, Isobuttersäure, eine grössere oder kleinere Abweichung, ohne dass das Bild wesentlich geändert wird. Weinsäure ist ein Beispiel dafür, dass die Kurven auch im empfindlichen Teile teilweise zusammenfallen oder nur geringe Abweichungen zeigen.

Auf einer Tafel habe ich verwandte oder wenigstens bezüglich des Dissoziationsgrades vergleichbare Stoffe zusammengestellt, z. B.

Salzsäure und Schwefelsäure,
Essig-, Propion-, Milch- und Isobuttersäure,
Phosphor-, Arsen- und Arsenige Säure u. s. w.

In den nachfolgenden Tabellen führe ich nur typische Repräsentanten solcher Gruppen auf, an denen die spezifischen Eigentümlichkeiten zu Tage treten. Aus diesen Tabellen und anderen, welche zur Vermeidung von ermüdendem Zahlenmaterial weggelassen sind, geht hervor, dass die Übereinstimmung der mit den Mittelwerten und der nach dem Augenmass gezeichneten Kurven eine ganz befriedigende ist. Für stark dissocierte Säuren betragen die Abweichungen nur wenige Millivolt; der grösste Unterschied zwischen den Einzelbestimmungen und den Mittelwerten beträgt für Salzsäure (Tabelle 1) fünf Millivolt. Schwache binäre und mehrbasische organische Säuren zeigen ebenfalls Differenzen, welche sich nur auf Millivolt belaufen. Die Werte der einzelnen Versuche differieren gegen die Mittelwerte bei Isobuttersäure (Tabelle 2) um 11, bei Weinsäure (Tabelle 3) um 6 Millivolt. Schlechter ist die Übereinstimmung bei der hier nicht mit aufgeführten Propionsäure, welche Abweichungen bis 26 Millivolt zeigt. Auch für Phosphorsäure (Tabelle 4) beträgt die grösste Abweichung zwischen den Werten der Kolonnen II und III nur 13, die zwischen den Einzelbestimmungen und den korrespondierenden Mittelwerten 26 Millivolt.

Die grösseren Unterschiede sind bisweilen auch dadurch bedingt, dass weit auseinander liegende Punkte bestimmt wurden, wodurch besonders an stärker gekrümmten Kurvenstücken bei der Interpolation grössere Verschiedenheiten zu stande kommen. In solchen Fällen (vgl. Kolonne VI der Tabelle 4 für Phosphorsäure) ist der Mittelwert für diese Strecke aus den übrigen Bestimmungen genommen worden.

Für die untersuchten Basen liesse sich das Gesagte wiederholen. Die Differenzen bewegen sich in denselben Grenzen; für starke Basen, z. B. Natronlauge (Tabelle 6), sind dieselben kleiner als für schwache, z. B. Benzylamin oder ein Gemisch von den beiden Stoffen (Tabelle 7).

In einigen Fällen, wo die untersuchten Stoffe sehr wenig dissociert, Anilin (Tabelle 8) und Kohlensäure (Tabelle 5), oder leicht flüchtig, Ammoniak (Tabelle 9), sind, ist es nicht möglich, eine Mittelkurve ohne grössere Willkür zu zeichnen. Es sind daher für diese in den Tabellen die einzelnen Bestimmungen angegeben, und auf den Tafeln ist zur besseren Übersicht ein einzelner, der in der ersten Kolonne angeführte, Versuch gezeichnet. Sowohl aus den Tabellen, als beim Einzeichnen der anderen Werte ist auch für diese Stoffe ein gewisser Parallelismus der einzeln Kurven zu erkennen. Bei Ammoniak ist die

Übereinstimmung der einzelnen Versuche gegen Ende eine ganz befriedigende.

In den Tafeln ist auf die Ordinatenachse die Potentialdifferenz in Volt und auf die Abscissenachse die Anzahl Kubikcentimeter der Titrierflüssigkeit aufgetragen. Der Massstab ist auf den Tafeln angegeben.

In einigen Fällen beziehen sich die Abscissen auf verschiedene Flüssigkeiten. Die sehr ähnlichen Kurven der Titration des Salz-Essigsäure-Gemisches mit Natronlauge und des Natronlauge-Benzylamin-Gemisches mit Salzsäure sind auf einer Tafel angegeben; dementsprechend beziehen sich die Abscissen sowohl auf Natronlauge wie auf Salzsäure.

Die Anfangspunkte der Koordinaten für die einzelnen Stoffe sind so gelegt, dass der Verlauf der einzelnen Kurven deutlich zu erkennen ist. Der Neutralisationspunkt ist durch eine stark ausgezogene Ordinate gekennzeichnet.

Tabelle 1a.
Salzsäure.
Angewendet 20 ccm.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|--------------------|-----------------|-------------|-----------|---|---------|
| ccm <i>NaOH</i> | Gezeichn. Werte | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der einzelnen Bestimmungen | |
| 0.00 | 0.000 | — 0.001 | — 0.001 | — 0.001 | + 0.001 |
| 2.00 | 0.002 | 0.002 | + 0 | — 0.001 | + 0 |
| 4.00 | 0.004 | 0.004 | + 0 | — 0.001 | + 0 |
| 6.00 | 0.006 | 0.007 | + 0.001 | — 0.001 | + 0 |
| 8.00 | 0.009 | 0.010 | + 0.001 | — 0.001 | + 0 |
| 10.00 | 0.013 | 0.014 | + 0.001 | — 0.001 | + 0 |
| 12.00 | 0.018 | 0.019 | + 0.001 | — 0.001 | + 0 |
| 14.00 | 0.024 | 0.025 | + 0.001 | + 0 | + 0 |
| 15.00 | 0.028 | 0.029 | + 0.001 | + 0 | + 0 |
| 16.00 | 0.034 | 0.035 | + 0.001 | — 0.001 | + 0 |
| 17.00 | 0.042 | 0.042 | + 0 | — 0.001 | + 0.001 |
| 18.00 | 0.052 | 0.053 | + 0.001 | + 0 | — 0.001 |
| 18.50 | 0.060 | 0.061 | + 0.001 | + 0 | + 0 |
| 19.00 | 0.073 | 0.073 | + 0 | + 0.001 | — 0.001 |
| 19.50 | 0.100 | 0.101 | + 0.001 | + 0.004 | — 0.004 |
| 20.15 | 0.606 | 0.607 | + 0.001 | + 0.005 | — 0.005 |
| 20.30 | 0.620 | 0.621 | + 0.001 | + 0.001 | — 0.001 |
| 20.50 | 0.633 | 0.634 | + 0.001 | + 0.001 | — 0.001 |
| 21.00 | 0.648 | 0.649 | + 0.001 | — 0.001 | + 0 |
| 22.00 | 0.665 | 0.665 | + 0 | — 0.002 | + 0.001 |
| 23.00 | 0.672 | 0.672 | + 0 | — 0.002 | + 0.002 |
| 24.00 | 0.678 | 0.678 | + 0 | — 0.003 | + 0.003 |
| 25.00 | 0.682 | 0.682 | + 0 | — 0.002 | + 0.002 |
| 27.00 | 0.687 | 0.687 | + 0 | — 0.001 | + 0.001 |
| 29.00 | 0.692 | 0.692 | + 0 | — 0.001 | + 0.001 |

2*

Tabelle 1b. Salzsäure.

| I. | | II. | |
|----------|-------|----------|-------|
| ccm NaOH | Volt | ccm NaOH | Volt |
| 19.56 | 0.110 | 19.63 | 0.108 |
| 19.64 | 0.128 | 19.76 | 0.131 |
| 19.73 | 0.183 | 19.81 | 0.168 |
| 19.80 | 0.300 | 19.87 | 0.246 |
| 19.88 | 0.516 | 19.99 | 0.506 |
| 20.00 | 0.588 | 20.04 | 0.582 |

Tabelle 2a.

Menge 22.72 ccm. Isobuttersäure.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 6. |
|----------|-------------------|-------------|-----------|---|---------|---------|
| ccm NaOH | Gezeichnete Werte | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3. | | |
| 0.00 | 0.000 | 0.000 | | 0.000 | 0.000 | - 0.002 |
| 1.00 | 0.028 | 0.026 | - 0.002 | - 0.003 | + 0.003 | - 0.003 |
| 2.00 | 0.043 | 0.044 | + 0.001 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.005 |
| 3.00 | 0.053 | 0.055 | + 0.002 | + 0.003 | + 0.002 | - 0.005 |
| 4.00 | 0.062 | 0.063 | + 0.001 | + 0.002 | + 0.002 | - 0.005 |
| 5.00 | 0.068 | 0.069 | + 0.001 | + 0.002 | + 0.004 | - 0.005 |
| 7.00 | 0.079 | 0.080 | + 0.001 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.005 |
| 9.00 | 0.088 | 0.088 | ± 0 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 10.00 | 0.093 | 0.092 | - 0.001 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 12.00 | 0.102 | 0.101 | - 0.001 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 14.00 | 0.110 | 0.111 | + 0.001 | ± 0 | + 0.002 | - 0.003 |
| 15.00 | 0.115 | 0.116 | + 0.001 | ± 0 | + 0.003 | - 0.003 |
| 16.00 | 0.121 | 0.121 | + 0 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 17.00 | 0.127 | 0.127 | + 0 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 18.00 | 0.134 | 0.134 | + 0 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 19.00 | 0.142 | 0.143 | + 0.001 | + 0.001 | + 0.002 | - 0.002 |
| 20.00 | 0.154 | 0.154 | + 0 | ± 0 | + 0.003 | - 0.002 |
| 21.00 | 0.173 | 0.173 | + 0 | + 0.001 | + 0.003 | - 0.003 |
| 21.50 | 0.187 | 0.187 | + 0 | + 0.001 | + 0.001 | - 0.003 |
| 22.00 | 0.214 | 0.219 | + 0.005 | - 0.004 | - 0.007 | + 0.011 |
| 23.00 | 0.505 | 0.504 | - 0.001 | - 0.001 | + 0.001 | ± 0 |
| 23.50 | 0.518 | 0.518 | + 0 | ± 0 | + 0.001 | ± 0 |
| 24.00 | 0.528 | 0.529 | + 0.001 | ± 0 | + 0.001 | - 0.002 |
| 25.00 | 0.539 | 0.539 | + 0 | + 0.001 | + 0.001 | - 0.002 |
| 28.00 | 0.555 | 0.555 | ± 0 | + 0.001 | + 0.001 | - 0.002 |

Tabelle 2b.

| I. (gezeichnet) | | II. | | III. | |
|-----------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| ccm NaOH | Volt | ccm NaOH | Volt | ccm NaOH | Volt |
| 22.20 | 0.259 | 22.11 | 0.230 | 22.10 | 0.240 |
| 22.30 | 0.280 | 22.24 | 0.274 | 22.20 | 0.346 |
| 22.40 | 0.428 | 22.30 | 0.370 | 22.30 | 0.447 |
| 22.47 | 0.455 | 22.42 | 0.455 | 22.43 | 0.431 |
| 22.60 | 0.477 | 22.52 | 0.474 | 22.69 | 0.487 |
| | | 22.69 | 0.485 | | |

Tabelle 3a.

Menge 22.72 ccm.

Weinsäure.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|----------|------------------|-------------|-----------|---|--------|--------|
| ccm NaOH | Gezeichnete Volt | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3. | | |
| 0.00 | 0.000 | —0.002 | —0.002 | +0.002 | —0.001 | —0.002 |
| 1.00 | 0.006 | 0.004 | —0.002 | +0.002 | —0.002 | —0.002 |
| 3.00 | 0.018 | 0.017 | —0.001 | +0.004 | —0.001 | —0.003 |
| 5.00 | 0.031 | 0.030 | —0.001 | +0.005 | —0.002 | —0.002 |
| 7.00 | 0.043 | 0.043 | ± 0 | +0.003 | —0.003 | +0.001 |
| 9.00 | 0.056 | 0.054 | —0.002 | +0.005 | —0.001 | —0.003 |
| 10.00 | 0.062 | 0.060 | —0.002 | +0.004 | —0.002 | —0.003 |
| 12.00 | 0.075 | 0.072 | —0.003 | +0.006 | —0.001 | —0.004 |
| 14.00 | 0.087 | 0.084 | —0.003 | +0.005 | —0.002 | —0.004 |
| 16.00 | 0.100 | 0.096 | —0.004 | +0.004 | —0.001 | —0.003 |
| 18.00 | 0.115 | 0.110 | —0.005 | +0.005 | ± 0 | —0.004 |
| 19.00 | 0.123 | 0.119 | —0.004 | +0.004 | ± 0 | —0.004 |
| 20.00 | 0.135 | 0.131 | —0.004 | +0.003 | ± 0 | —0.003 |
| 21.00 | 0.153 | 0.149 | —0.004 | +0.005 | —0.002 | —0.003 |
| 21.50 | 0.165 | 0.164 | —0.001 | +0.006 | —0.001 | —0.006 |
| 22.00 | 0.189 | 0.183 | —0.006 | +0.004 | —0.004 | —0.003 |
| 23.00 | 0.540 | 0.535 | —0.005 | +0.001 | +0.002 | —0.004 |
| 23.50 | 0.561 | 0.557 | —0.004 | +0.002 | +0.002 | —0.004 |
| 24.00 | 0.572 | 0.567 | —0.005 | +0.004 | —0.001 | —0.003 |
| 25.00 | 0.584 | 0.580 | —0.004 | +0.002 | +0.001 | —0.002 |
| 26.00 | 0.592 | 0.587 | —0.005 | +0.005 | —0.001 | —0.004 |
| 27.00 | 0.597 | 0.593 | —0.004 | +0.004 | —0.001 | —0.004 |
| 28.50 | 0.603 | 0.599 | —0.004 | +0.004 | —0.001 | —0.002 |

Tabelle 3b.

| I. (gezeichnet) | | II. | | III. | |
|-----------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| ccm NaOH | Volt | ccm NaOH | Volt | ccm NaOH | Volt |
| 22.18 | 0.197 | 22.13 | 0.192 | 22.06 | 0.181 |
| 22.30 | 0.220 | 22.32 | 0.219 | 22.33 | 0.211 |
| 22.41 | 0.241 | | | 22.44 | 0.237 |
| 22.51 | 0.401 | 22.54 | 0.457 | 22.51 | 0.301 |
| 22.60 | 0.481 | 22.60 | 0.492 | 22.59 | 0.449 |
| 22.75 | 0.519 | 22.80 | 0.528 | 22.68 | 0.489 |

Tabelle 4.

Menge 22.72 ccm.

Phosphorsäure.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 4. | 6. | 7. |
|----------|------------------|-------------|-----------|---|--------|--------|
| ccm NaOH | Gezeichnete Volt | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3. | | |
| 0.00 | 0.000 | 0.004 | +0.004 | —0.001 | +0.004 | —0.004 |
| 3.00 | 0.013 | 0.012 | —0.001 | —0.001 | +0.002 | —0.001 |
| 4.00 | 0.019 | 0.019 | ± 0 | —0.002 | +0.003 | —0.002 |
| 5.00 | 0.027 | 0.026 | —0.001 | —0.002 | +0.005 | —0.002 |

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|--------------------|---------------------|-------------|-----------|--|---------|---------|
| ccm <i>NaOH</i> | Gezeichnete Volt | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3. | | |
| 6.00 | 0.038 | 0.038 | ± 0 | - 0.002 | + 0.002 | ± 0 |
| 7.00 | 0.057 | 0.056 | - 0.001 | - 0.001 | + 0.004 | - 0.003 |
| 7.50 | 0.079 | 0.087 | + 0.008 | - 0.008 | + 0.015 | - 0.007 |
| 7.70 | 0.111 | 0.113 | + 0.002 | + 0.011 | + 0.004 | - 0.016 |
| 7.90 | 0.155 | 0.154 | - 0.001 | + 0.003 | + 0.002 | - 0.006 |
| 8.10 | 0.177 | 0.178 | + 0.001 | - 0.004 | + 0.004 | - 0.002 |
| 9.00 | 0.218 | 0.216 | - 0.002 | + 0.001 | - 0.001 | - 0.012 |
| 10.00 | 0.241 | 0.239 | - 0.002 | + 0.002 | + 0.002 | - 0.003 |
| 11.00 | 0.257 | 0.257 | ± 0 | - 0.001 | + 0.010 | - 0.003 |
| 12.00 | 0.269 | 0.269 | ± 0 | - 0.002 | | + 0.002 |
| 13.00 | 0.285 | 0.285 | ± 0 | - 0.002 | | + 0.003 |
| 14.00 | 0.302 | 0.302 | ± 0 | - 0.001 | | + 0.001 |
| 14.50 | 0.311 | 0.312 | + 0.001 | ± 0 | | - 0.001 |
| 15.00 | 0.323 | 0.324 | + 0.001 | - 0.001 | | ± 0 |
| 15.30 | 0.338 | 0.336 | - 0.002 | ± 0 | | ± 0 |
| 15.50 | 0.348 | 0.351 | + 0.003 | - 0.007 | | + 0.007 |
| 15.70 | 0.375 | 0.370 | - 0.005 | - 0.011 | | + 0.012 |
| 16.00 | 0.423 | 0.419 | - 0.004 | - 0.003 | | + 0.002 |
| 16.50 | 0.460 | 0.454 | - 0.006 | + 0.005 | + 0.009 | + 0.015 |
| 17.00 | 0.485 | 0.474 | - 0.011 | + 0.008 | + 0.015 | - 0.020 |
| 18.00 | 0.515 | 0.503 | - 0.012 | + 0.009 | + 0.016 | - 0.026 |
| 19.00 | 0.529 | 0.520 | - 0.009 | + 0.007 | + 0.011 | - 0.017 |
| 20.00 | 0.543 | 0.537 | - 0.006 | + 0.002 | + 0.007 | - 0.008 |
| 21.00 | 0.553 | 0.553 | ± 0 | - 0.006 | + 0.004 | + 0.001 |
| 22.00 | 0.562 | 0.565 | + 0.003 | - 0.003 | + 0.005 | - 0.001 |
| 24.00 | 0.570 | 0.577 | + 0.007 | - 0.005 | + 0.008 | - 0.003 |
| 26.00 | 0.582 | 0.592 | + 0.010 | - 0.010 | + 0.005 | + 0.004 |
| 28.00 | 0.590 | 0.603 | + 0.013 | - 0.015 | + 0.008 | + 0.008 |

Tabelle 5.

Menge 22.72 ccm

Kohlensäure.

| I. (gezeichnet) | | II. | | III. | |
|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| ccm <i>NaOH</i> | Volt | ccm <i>NaOH</i> | Volt | ccm <i>NaOH</i> | Volt |
| 0.00 | 0.080 | 0.00 | 0.071 | 0.00 | 0.052 |
| 0.08 | 0.128 | 0.21 | 0.161 | 0.50 | 0.154 |
| 0.19 | 0.150 | 0.44 | 0.188 | 1.00 | 0.186 |
| 0.31 | 0.170 | 0.70 | 0.202 | 1.53 | 0.201 |
| 0.49 | 0.184 | 0.90 | 0.212 | 2.00 | 0.229 |
| 0.70 | 0.201 | 1.05 | 0.214 | 2.75 | 0.258 |
| 0.95 | 0.220 | 1.21 | 0.220 | 2.90 | 0.262 |
| 1.20 | 0.231 | 1.39 | 0.231 | 3.61 | 0.353 |
| 1.39 | 0.252 | 1.56 | 0.236 | 4.70 | 0.414 |
| 1.63 | 0.271 | 1.79 | 0.248 | 5.47 | 0.435 |
| 3.04 | 0.443 | 1.94 | 0.256 | 6.90 | 0.485 |
| 4.93 | 0.533 | 2.10 | 0.261 | 7.83 | 0.509 |
| 5.48 | 0.543 | 2.29 | 0.269 | 9.53 | 0.537 |
| 6.40 | 0.551 | 2.50 | 0.286 | 11.10 | 0.550 |
| 7.10 | 0.559 | 2.66 | 0.310 | 13.41 | 0.561 |
| 7.66 | 0.567 | 2.90 | 0.368 | | |
| 7.93 | 0.569 | 3.03 | 0.381 | | |
| 8.99 | 0.576 | 3.66 | 0.412 | | |

| I. | | II. | | III. | |
|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|------|
| ccm <i>NaOH</i> | Volt | ccm <i>NaOH</i> | Volt | ccm <i>NaOH</i> | Volt |
| 11.46 | 0.589 | 4.18 | 0.429 | | |
| 14.00 | 0.596 | 4.62 | 0.445 | | |
| 15.94 | 0.596 | 5.10 | 0.461 | | |
| | | 5.50 | 0.490 | | |
| | | 7.96 | 0.540 | | |
| | | 10.15 | 0.558 | | |
| | | 13.60 | 0.571 | | |

Menge 20 ccm.

Tabelle 6a. Natronlauge.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|----------------|------------------|-------------|-----------|---|---------|---------|
| ccm <i>HCl</i> | Gezeichnete Volt | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3. | | |
| 0.00 | 0.000 | —0.001 | —0.001 | —0.002 | + 0 | + 0.001 |
| 1.00 | 0.001 | 0.000 | —0.001 | —0.002 | + 0 | + 0.002 |
| 3.00 | 0.003 | 0.002 | —0.001 | —0.001 | —0.001 | + 0.003 |
| 5.00 | 0.005 | 0.005 | + 0 | —0.002 | —0.002 | + 0.003 |
| 7.01 | 0.007 | 0.007 | + 0 | —0.002 | —0.002 | + 0.003 |
| 10.01 | 0.011 | 0.010 | —0.001 | —0.002 | + 0 | + 0.003 |
| 12.01 | 0.016 | 0.016 | + 0 | —0.002 | + 0.001 | + 0.001 |
| 14.00 | 0.023 | 0.023 | + 0 | —0.002 | + 0.001 | + 0 |
| 15.00 | 0.027 | 0.027 | + 0 | —0.001 | + 0.001 | + 0 |
| 16.00 | 0.034 | 0.035 | + 0.001 | —0.002 | + 0 | + 0.001 |
| 17.01 | 0.044 | 0.044 | + 0 | —0.002 | + 0 | + 0.002 |
| 17.50 | 0.052 | 0.051 | —0.001 | —0.002 | + 0.001 | + 0 |
| 18.00 | 0.060 | 0.061 | + 0.001 | —0.003 | + 0.001 | + 0.001 |
| 18.30 | 0.068 | 0.070 | + 0.002 | —0.002 | + 0.001 | + 0.001 |
| 18.50 | 0.078 | 0.082 | + 0.004 | —0.004 | + 0.007 | —0.004 |
| 18.70 | 0.098 | 0.101 | + 0.003 | —0.004 | + 0.006 | —0.003 |
| 18.90 | 0.126 | 0.124 | —0.002 | + 0.002 | + 0.001 | + 0.004 |
| 19.00 | 0.150 | 0.139 | —0.011 | + 0.011 | —0.005 | —0.007 |
| 20.00 | 0.634 | 0.634 | + 0 | + 0.001 | + 0.002 | —0.004 |
| 20.30 | 0.653 | 0.654 | + 0.001 | + 0.001 | —0.003 | + 0.002 |
| 20.50 | 0.662 | 0.662 | + 0 | + 0.002 | —0.002 | + 0.001 |
| 21.00 | 0.674 | 0.674 | —0.001 | + 0.003 | —0.001 | —0.001 |
| 22.00 | 0.687 | 0.687 | + 0 | + 0.004 | —0.001 | —0.002 |
| 25.00 | 0.703 | 0.703 | + 0 | + 0 | —0.001 | |
| 28.00 | 0.714 | 0.712 | —0.002 | + 0 | + 0 | |

Tabelle 6b.

| I. | | II. | | III. | |
|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| ccm <i>HCl</i> | Volt | ccm <i>HCl</i> | Volt | ccm <i>HCl</i> | Volt |
| 19.12 | 0.186 | 19.16 | 0.148 | 19.22 | 0.193 |
| 19.38 | 0.251 | 19.32 | 0.216 | 19.32 | 0.218 |
| 19.56 | 0.387 | 19.48 | 0.352 | 19.42 | 0.251 |
| 19.61 | 0.426 | 19.61 | 0.421 | 19.61 | 0.341 |
| 19.68 | 0.468 | 19.71 | 0.499 | 19.76 | 0.441 |
| 19.73 | 0.567 | 19.75 | 0.560 | 19.82 | 0.573 |
| 19.80 | 0.612 | 19.80 | 0.597 | 19.95 | 0.622 |

Tabelle 7a.

Menge 20 ccm. Natronlauge-Benzylamingemisch.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|----------------|------------------|-------------|-----------|---|---------|---------|
| ccm <i>HCl</i> | Gezeichnete Volt | Mittelwerte | Differenz | Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3. | | |
| 0.00 | -0.004 | -0.004 | + 0 | + 0 | + 0 | + 0 |
| 2.00 | 0.001 | 0.001 | + 0 | + 0 | + 0.001 | + 0 |
| 4.00 | 0.009 | 0.010 | + 0.001 | - 0.001 | + 0.001 | - 0.001 |
| 5.00 | 0.015 | 0.015 | + 0 | - 0.001 | + 0.001 | - 0.001 |
| 6.00 | 0.022 | 0.022 | + 0 | - 0.002 | + 0.003 | + 0 |
| 7.00 | 0.030 | 0.031 | + 0.001 | - 0.001 | + 0.003 | - 0.001 |
| 7.50 | 0.036 | 0.038 | + 0.002 | - 0.001 | + 0.004 | - 0.002 |
| 8.00 | 0.045 | 0.047 | + 0.002 | - 0.002 | + 0.004 | - 0.003 |
| 8.30 | 0.052 | 0.056 | + 0.004 | - 0.004 | + 0.006 | - 0.003 |
| 8.50 | 0.060 | 0.063 | + 0.003 | - 0.003 | + 0.007 | - 0.005 |
| 8.80 | 0.074 | 0.078 | + 0.004 | - 0.004 | + 0.010 | - 0.005 |
| 9.00 | 0.087 | 0.092 | + 0.005 | - 0.005 | + 0.012 | - 0.007 |
| 9.20 | 0.105 | 0.107 | + 0.002 | - 0.002 | + 0.012 | - 0.010 |
| 9.50 | 0.128 | 0.128 | + 0 | + 0 | + 0.008 | - 0.008 |
| 9.80 | 0.144 | 0.143 | - 0.001 | + 0.001 | + 0.005 | - 0.007 |
| 10.10 | 0.155 | 0.152 | - 0.003 | + 0.003 | + 0.006 | - 0.009 |
| 10.50 | 0.161 | 0.159 | - 0.002 | + 0.004 | + 0.006 | - 0.009 |
| 11.00 | 0.171 | 0.169 | - 0.002 | + 0.005 | + 0.005 | - 0.010 |
| 13.00 | 0.198 | 0.198 | + 0 | + 0.004 | + 0 | - 0.004 |
| 15.00 | 0.227 | 0.224 | - 0.003 | + 0.005 | + 0 | - 0.005 |
| 16.00 | 0.241 | 0.239 | - 0.002 | + 0.004 | + 0 | - 0.005 |
| 17.00 | 0.261 | 0.259 | - 0.002 | + 0.004 | + 0.003 | - 0.007 |
| 17.50 | 0.277 | 0.274 | - 0.003 | + 0.007 | + 0.006 | - 0.012 |
| 18.00 | 0.300 | 0.293 | - 0.007 | + 0.008 | + 0.006 | - 0.013 |
| 20.00 | 0.606 | 0.595 | - 0.011 | + 0.015 | + 0.009 | - 0.024 |
| 20.30 | 0.638 | 0.630 | - 0.008 | | + 0.012 | - 0.012 |
| 20.60 | 0.649 | 0.650 | + 0.001 | | + 0.002 | - 0.002 |
| 21.00 | 0.660 | 0.660 | + 0 | | + 0.002 | - 0.002 |
| 22.00 | 0.674 | 0.674 | + 0 | | + 0 | - 0.001 |
| 24.00 | 0.686 | 0.686 | + 0 | | + 0.001 | - 0.001 |
| 26.00 | 0.693 | 0.693 | + 0 | | + 0 | - 0.001 |
| 28.00 | 0.696 | 0.696 | + 0 | | + 0.001 | - 0.001 |

Tabelle 7b.

Natronlauge-Benzylamingemisch.

| I. (gezeichnet) | | II. | | III. | |
|-----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| ccm <i>HCl</i> | Volt | ccm <i>HCl</i> | Volt | ccm <i>HCl</i> | Volt |
| 18.36 | 0.319 | 18.20 | 0.307 | 18.34 | 0.294 |
| 18.93 | 0.353 | 18.80 | 0.343 | 18.86 | 0.318 |
| 19.20 | 0.391 | 19.17 | 0.386 | 19.35 | 0.372 |
| 19.41 | 0.428 | 19.37 | 0.421 | 19.55 | 0.407 |
| 19.50 | 0.442 | 19.50 | 0.439 | 19.70 | 0.432 |
| 19.63 | 0.462 | 19.60 | 0.456 | 19.80 | 0.456 |
| 19.79 | 0.488 | 19.71 | 0.471 | 19.91 | 0.502 |
| 19.90 | 0.538 | 19.80 | 0.488 | 20.04 | 0.602 |
| 19.96 | 0.592 | 19.90 | 0.522 | | |
| | | 19.94 | 0.552 | | |

| I. (gezeichnet) | | II. | | III. | |
|-----------------|------|----------------|------|----------------|------|
| ccm <i>HCl</i> | Volt | ccm <i>HCl</i> | Volt | ccm <i>HCl</i> | Volt |

Tabelle 8.

Anilin.

| | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.00 | 0.004 | 0.00 | 0.015 | 0.00 | 0.039 |
| 0.70 | 0.044 | 0.52 | 0.050 | 0.69 | 0.075 |
| 1.50 | 0.064 | 1.00 | 0.065 | 1.50 | 0.100 |
| 2.50 | 0.077 | 2.05 | 0.087 | 3.08 | 0.131 |
| 3.55 | 0.093 | 3.20 | 0.105 | 6.07 | 0.157 |
| 4.36 | 0.097 | 4.63 | 0.114 | 8.04 | 0.170 |
| 5.05 | 0.105 | 6.02 | 0.124 | 10.10 | 0.181 |
| 7.07 | 0.116 | 7.57 | 0.135 | 12.55 | 0.204 |
| 9.07 | 0.124 | 8.59 | 0.139 | 15.07 | 0.224 |
| 11.02 | 0.141 | 9.60 | 0.143 | 17.57 | 0.252 |
| 13.09 | 0.163 | 10.52 | 0.152 | 20.00 | 0.279 |
| 15.10 | 0.182 | 11.58 | 0.157 | | |
| 17.01 | 0.204 | 13.06 | 0.164 | | |
| 19.00 | 0.229 | 15.11 | 0.177 | | |
| 21.05 | 0.258 | 17.06 | 0.192 | | |
| 23.00 | 0.258 | 18.91 | 0.227 | | |
| | | 20.08 | 0.254 | | |
| | | 23.00 | 0.275 | | |

Tabelle 9.

Ammoniak.

| | | | | | |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 0.00 | — 0.008 | 0.00 | — 0.002 | 0.00 | — 0.010 |
| 0.68 | 0.007 | 0.60 | 0.010 | 0.68 | 0.006 |
| 1.12 | 0.017 | 1.15 | 0.021 | 1.28 | 0.018 |
| 2.11 | 0.027 | 2.14 | 0.034 | 2.12 | 0.026 |
| 3.26 | 0.039 | 3.16 | 0.043 | 3.11 | 0.034 |
| 5.19 | 0.051 | 5.22 | 0.059 | 5.19 | 0.049 |
| 7.68 | 0.066 | 7.71 | 0.072 | 7.68 | 0.062 |
| 10.17 | 0.078 | 10.16 | 0.086 | 10.26 | 0.076 |
| 12.17 | 0.091 | 12.72 | 0.101 | 12.23 | 0.088 |
| 14.25 | 0.107 | 15.23 | 0.123 | 14.23 | 0.101 |
| 15.75 | 0.128 | 17.17 | 0.161 | 16.20 | 0.144 |
| 15.90 | 0.132 | 18.14 | 0.478 | 16.40 | 0.155 |
| 16.19 | 0.136 | 18.37 | 0.492 | 16.62 | 0.180 |
| 16.48 | 0.144 | 18.74 | 0.504 | 16.77 | 0.220 |
| 16.66 | 0.153 | 19.72 | 0.519 | 16.92 | 0.272 |
| 16.88 | 0.175 | 21.02 | 0.528 | 17.04 | 0.409 |
| 17.11 | 0.234 | 22.64 | 0.536 | 17.14 | 0.445 |
| 17.27 | 0.396 | 24.65 | 0.539 | 17.26 | 0.463 |
| 17.43 | 0.452 | | | 17.48 | 0.478 |
| 17.65 | 0.475 | | | 17.86 | 0.491 |
| 17.86 | 0.483 | | | 18.67 | 0.505 |
| 18.05 | 0.491 | | | 19.71 | 0.513 |
| 18.73 | 0.504 | | | 21.14 | 0.520 |
| 19.71 | 0.513 | | | 22.64 | 0.524 |
| 21.19 | 0.521 | | | 24.67 | 0.528 |
| 22.64 | 0.526 | | | | |
| 24.62 | 0.530 | | | | |

6. Besprechung der Versuchsergebnisse.

An dieser Stelle möchte ich besonders hervorheben, dass nicht die Neutralisationswärme an der Berührungsstelle von Säure und Basis die Quelle der elektrischen Energie ist, wie früher angenommen worden ist. Die Kombinationen sind Wasserstoff-Konzentrationsketten, bei welchen die elektrische Energie auf Kosten der Wärme der Umgebung erzeugt wird; diese elektrische Energie ist gleich der Arbeit, welche wir bei Überführung einer bestimmten Stoffmenge von einem Druck zum anderen (niederen) gewinnen können.

Da nun, wie auch an anderen Stellen gezeigt worden ist, die Potentialdifferenz in einer bestimmten Beziehung zur Konzentration der Wasserstoffionen steht, so ist durch diese Methode ein Mittel an die Hand gegeben, in allen Stadien des Neutralisationsvorganges durch Bestimmung jener Grösse diese zu ermitteln und damit Aufschluss über die Art und Weise der Abspaltung von Säurewasserstoff zu geben.

Über die Dissociationsverhältnisse binärer Säuren und Basen ist durch andere (z. B. Leitfähigkeits-) Untersuchungen Klarheit gebracht worden; ich will deshalb zur Diskussion der Versuche mit solchen Stoffen schreiten.

Starke binäre Elektrolyte.

Bei Betrachtung der S. 9 erwähnten Gleichung, wonach sich die Potentialdifferenz einer Kette berechnet zu:

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{c_2}{c_1}, \quad (1)$$

ergibt sich, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit von π von der Variablen c_1 ausdrückt, eine logarithmische ist. Auf den Tafeln sind aber nicht die Konzentrationen, sondern die zugesetzten Mengen der Titrierflüssigkeit aufgetragen, und es handelt sich nun darum, jene durch diese auszudrücken. Machen wir die Voraussetzung, dass die gelösten Stoffe vollständig in die Ionen zerfallen, und dass in den gleichen Volumen die gleiche Anzahl Äquivalente gelöst sind, so sind, wenn zu a ccm Säure (H^+ -Ionen), welche k Äquivalente im ccm enthält, x ccm Base (OH^- -Ionen) gesetzt werden, $k(a-x)$ H^+ -Ionen vorhanden (bei dem vollständigen Zusammentritt zu nicht dissociertem Wasser). Das Volumen ist von a auf $a+x$ ccm gewachsen, daher beträgt die Konzentration der Säure:

$$c_1 = k \frac{a-x}{a+x}. \quad (3)$$

Es besteht nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz die Beziehung, dass die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen in einer Säurelösung, multipliziert mit der Konzentration der Hydroxylionen, eine konstante Grösse ist. Auf den vorliegenden Fall angewendet, müssen wir daher sagen:

$$\begin{aligned} & (\text{Konz. d. } H\text{-Ionen d. Säure} + \text{Konz. d. } H\text{ d. Wassers}) \times \\ & (\text{Konz. d. } OH\text{ d. Wassers}) = \text{konst.} = K. \end{aligned}$$

$$k \frac{a-x}{a+x} + H_x = \frac{K}{OH_x},$$

wo H_x und OH_x die Mengen bedeuten, welche in 1 ccm als Ion vorhanden sind. Beide Grössen haben einen sehr kleinen und mit dem Fortschritt der Neutralisation veränderlichen Wert.

Setzt man in Gleichung (1) an Stelle von c_1 diesen Wert für die Konzentration der H -Ionen und für c_2 $k + H$ ein, so bekommt man:

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k + H}{k \frac{a-x}{a+x} + H_x}. \quad (4)$$

Eine zur Diskussion geeignete Form erhält man durch folgende Umwandlungen. Beim Dividieren von Nenner durch Zähler findet man die folgende Reihe

$$\left(\frac{a-x}{a+x} - \frac{a-x}{a+x} \frac{H}{k} + \frac{a-x}{a+x} \left(\frac{H}{k} \right)^2 \pm \dots \text{ad inf.} \right) + \frac{H_x}{k+H}.$$

Wir brechen die Reihe mit dem zweiten Gliede ab, da H eine ausserordentlich kleine Grösse ist und beschränken uns auf folgende drei Summanden:

$$\frac{a-x}{a+x} - \frac{a-x}{a+x} \cdot \frac{H}{k} + \frac{H_x}{k+H}.$$

Dafür kann man schreiben unter Berücksichtigung, dass unter den Logarithmus der reziproke Wert zu setzen ist:

$$\frac{1}{\frac{a-x}{a+x} \cdot \left(1 - \frac{H}{k} \right) + \frac{H_x}{k+H}}. \quad (5)$$

Für den Anfang der Titration ist das zweite Glied $\frac{H_x}{k+H}$ gegenüber dem ersten wegen seiner Kleinheit zu vernachlässigen und der Ausdruck (4) reduziert sich daher auf

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{a+x}{a-x} \cdot \frac{k}{k-H}. \quad (6)$$

Am Ende ist $x = a$, daher das erste Glied in (5) gleich Null, und wir erhalten in dem Falle für (4)

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k + H}{H_{x=a}}. \quad (7)$$

Ist $x = a$, so heisst das, die H -Ionen der Säure sind durch die OH' -Ionen der Base neutralisiert worden, und die Konzentration der Wasserstoffionen ist identisch mit derjenigen im Wasser, für welches die Beziehung besteht:

$$H = \frac{\sqrt{K}}{1000} = \sqrt{R},$$

wo R gleich dem Produkt der Menge der Wasserstoff- und Hydroxylionen in 1 ccm Wasser ist.

Nach der Neutralisation haben wir es mit einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit zu thun, und für diese besteht die Beziehung, dass: (Konz. OH' d. Basis + Konz. OH' d. Wassers) · (Konz. H d. Wassers) = K .

Nennen wir jetzt die vom Neutralisationspunkte aus zugesetzten ccm x' , so wird die Konzentration der OH' -Ionen ausgedrückt durch:

$$c_{OH} = \frac{x'}{2a + x'} \cdot k. \quad (8)$$

Bei Einführung der vorher angewendeten abgekürzten Bezeichnungsweise bekommen wir:

$$H_{x'} = \frac{R}{\frac{x'}{2a + x'} k + OH_{x'}}.$$

Dieser Wert ist für c_1 in Gleichung (1) einzuführen, während c_2 wie früher den konstanten Wert $k + H$ hat.

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k + H}{\frac{\frac{x'}{2a + x'} k + OH_{x'}}{R}}. \quad (9)$$

Für $x' = 0$, d. h. wenn noch kein Überschuss von OH' -Ionen vorhanden ist, bekommen wir

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k + H}{\frac{OH_{(x'=0)}}{R}}. \quad (10)$$

Für Wasser aber ist $OH_{(x'=0)} = \frac{\sqrt{K}}{1000} = \sqrt{R}$, so dass beim Einsetzen dieses Wertes die Gleichung mit 7 identisch wird, wie es sein muss.

Beim fortschreitenden Zusatz von Hydroxylionen, also beim Grösserwerden von x' , nimmt der Einfluss des Gliedes $OH_{x'}$ mehr und mehr ab, während das erstere, wenigstens anfangs, ausserordentlich schnell wächst. Wir können deshalb von einer gewissen Grenze ab uns auf die folgende Formel beschränken:

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k + H}{R} \cdot \frac{x'}{2a + x'} \cdot k$$

oder umgeformt

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{x'}{2a + x'} \cdot \frac{(k + H) \cdot k}{R} \quad (11)$$

Diese Gleichung aber besagt, dass, wenn x' im Vergleich zu a sehr gross ist, so dass der Quotient $\frac{x'}{2a + x'}$ nahe gleich eins wird, π den

Grenzwert
$$\pi = 0.0002 T \log \frac{(k + H) \cdot k}{R}$$

annimmt.

Über den Verlauf der durch die Gleichungen (4) und (9) gegebenen Kurven geben die ersten Differentialquotienten Aufschluss. Durch Differentiation der bis zum Neutralisationspunkt geltenden Gleichung (4) bekommen wir bei Benennung des Ausdrucks: $0.0002 T \log e$ mit α

$$\frac{d\pi}{dx} = -\alpha \frac{\frac{2ak}{(a+x)^2} + \frac{dH_x}{dx}}{\frac{a-x}{a+x} + H_x}$$

Für den Anfang der Kurve setzen wir, ohne praktisch einen Fehler zu begehen, $H_x = 0$, wodurch sich der Ausdruck reduziert auf:

$$\frac{d\pi}{dx} = \alpha \frac{2a}{a^2 - x^2}$$

Daraus geht hervor, dass für $x < a$ und $a > 0$ der Ausdruck beständig positiv bleibt, d. h. die Kurve beständig steigt. Durch Bildung des zweiten Differentialquotienten:

$$\frac{d^2\pi}{dx^2} = \frac{4a \cdot \alpha x}{(a^2 - x^2)^2},$$

welcher beständig positiv ist, erfahren wir, dass die Kurve ihre konvexe Seite der x -Achse zuwendet.

Für den zweiten Teil der Kurve, vom Neutralisationspunkte an, gilt die Gleichung (9)

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k + H}{R} \cdot \frac{x'}{2a + x'} + OH_{x'}$$

Beim Differenzieren erhalten wir:

$$\frac{d\pi}{dx'} = \alpha \frac{\frac{2ak}{(2a + x')^2} + \frac{dOH_{x'}}{dx'}}{\frac{x'}{2a + x'} k + OH_{x'}}$$

Auch hier können wir ohne merklichen Fehler beim späteren Verlauf in obiger Gleichung $OH_{x'} = 0$ setzen, so dass wir erhalten:

$$\frac{d\pi}{dx'} = \alpha \frac{2a}{x'(2a + x')}$$

Dies besagt, dass für ein positives α und x' der Ausdruck immer grösser als Null ist, so dass auch hier die Kurve steigt. Der zweite Differentialquotient lautet:

$$\frac{d^2\pi}{dx'^2} = \frac{-4\alpha \cdot a(a + x')}{x'^2 \cdot (2a + x')^2}$$

Daraus, dass derselbe beständig negativ ist, ersehen wir, dass die gekrümmte Kurve ihre konkave Seite der x -Achse zuwendet.

Zum Vergleich der nach den S. 27—29 abgeleiteten Ausdrücken berechneten Werte von π mit den experimentell gefundenen wurden nach den Gleichungen (6) und (11) für einige Werte von x , bez. x' die Potentialdifferenzen berechnet und auf Tafel 1 an die Salzsäurekurve anschliessend aufgetragen.

In der Gleichung (6), wonach

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{a + x}{a - x} \cdot \frac{k}{k - H},$$

kann H , die Menge der H -Ionen des Wassers in 1 ccm der Säurelösung, gegen k vernachlässigt werden, so dass der Ausdruck sehr einfach wird

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{a + x}{a - x} \quad (12)$$

Ebenso ist in Formel (11) für den Faktor $\frac{(k + H) \cdot k}{R}$ aus demselben Grunde $k + H$ gleich k und dementsprechend

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{x'}{2a + x'} \cdot \frac{k^2}{R} \quad (13)$$

berechnet worden.

Für den Punkt der Neutralität gilt Formel (7) mit der gleichen Modifikation

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{k}{\frac{\sqrt{K}}{1000}}$$

k und $\frac{\sqrt{K}}{1000}$, die Anzahl Äquivalente Wasserstoffionen der Säure, bez. des Wassers im ccm, ist gleich $0.5 \cdot 10^{-3}$, bez. $0.8 \cdot 10^{-10}$ gesetzt worden. Dieser Wert ist dem Lehrbuch für Elektrochemie von Le Blanc S. 145¹⁾, berechnet aus der Potentialdifferenz einer Säure-Alkalikette, mit Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale, entnommen worden. Es beträgt danach C_H im Wasser $0.8 \cdot 10^{-7}$, d. h. ein Grammion Wasserstoff ist in $0.8 \cdot 10^7$ Litern oder $0.8 \cdot 10^{10}$ ccm Wasser enthalten. Der Wert für k ist etwas zu hoch, doch kommt derselbe nur im Neutralitätspunkte und darüber hinaus in Rechnung und kann unter Berücksichtigung anderer mit dieser Anordnung nicht vermeidbarer Umstände so angenommen werden. Die Anzahl ccm Säure (a) ist hier der Einfachheit wegen gleich 19.80 anstatt 20.00 gesetzt worden, was, wie ich mich überzeugt habe, nicht Fehler über ein Millivolt bedingt²⁾.

Aus der Fig. 3 ist zu ersehen, dass, obwohl die Abweichungen besonders am Anfange recht erhebliche sind, die experimentell bestimmte und die in der angegebenen Weise berechnete Kurve doch einen deutlichen Parallelismus zeigen, so dass wohl gesagt werden kann, dass jene Formeln, welche auf Grund der vielfach bestätigten Theorie der Lösungen abgeleitet sind, sich der Erfahrung gut anschliessen. Es berechtigt hierzu insbesondere noch der Umstand, dass die Flüssigkeitspotentiale, welche zu den experimentellen Werten zu addieren sind, aus den S. 15 genannten Gründen nicht in Rechnung gezogen sind.

In der auf der folgenden Seite gegebenen Tab. 10 findet sich eine

¹⁾ Die Rechnung ist von Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 155 ausgeführt worden.

²⁾ Diese, wie die anderen Vereinfachungen scheinen mir bei Beobachtung des Umstandes zulässig, dass die Wasserstoffionenkonzentration in der die Kathode umgebenden Lösung nicht konstant bleibt, weil eine nachweisbare Diffusion von H^+ -Ionen in die Salzlösung statthat. Dadurch wird aber die Potentialdifferenz besonders gegen Ende des Versuchs herabgedrückt. Die Menge des diffundierten Wasserstoffs habe ich durch Titration der Säure nach Beendigung des Versuchs ermittelt und beobachtet, dass der Betrag bei stark dissociierten Säuren (HCl , H_2SO_4) bis 5% steigen kann, dagegen bei vielen organischen Säuren kleiner und demgemäss auch weniger abhängig von der Beschaffenheit der Membran und der Dauer des Versuchs ist.

Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werte. In der vierten Kolumne sind die Differenzen aufgeführt; man ersieht daraus, dass die Zunahme in dem erwarteten Sinne liegt, dass die Differenzen, zunächst vom Neutralisationspunkte abgesehen, immer grösser werden, um sich schliesslich dem von Nernst berechneten und S. 11 angegebenen Werte zu nähern. Im Neutralisationspunkt (Indikator Phenolphthalein), wo schon ein Überschuss von OH' -Ionen vorhanden ist, ist der Unterschied ein grösserer, was nicht Wunder nimmt, da sowohl jede falsche Ablesung an der Bürette grossen Einfluss hat, als auch die Beobachtungen im Elektrometer wie oben angegeben, ungenauer sind. Dieselben Umstände machen sich auch unmittelbar vor und nach jenem Punkte geltend.

Tabelle 10.

Salzsäure.

| I. x bzw. x' | II. Berechnete π | III. Gezeichnete Werte | IV. Differenz |
|---------------------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| 0.00 | 0.000 | 0.000 | |
| 2.00 | 0.005 | 0.002 | + 0.003 |
| 4.00 | 0.010 | 0.004 | + 0.006 |
| 6.00 | 0.016 | 0.006 | + 0.010 |
| 8.00 | 0.021 | 0.009 | + 0.012 |
| 10.00 | 0.028 | 0.013 | + 0.015 |
| 12.00 | 0.035 | 0.018 | + 0.017 |
| 14.00 | 0.044 | 0.024 | + 0.020 |
| 15.00 | 0.049 | 0.028 | + 0.021 |
| 16.00 | 0.056 | 0.034 | + 0.022 |
| 17.00 | 0.064 | 0.042 | + 0.022 |
| 18.00 | 0.076 | 0.052 | + 0.024 |
| 19.00 | 0.097 | 0.073 | + 0.024 |
| 19.50 | 0.122 | 0.100 | + 0.022 |
| 19.70 | 0.149 | — | |
| 19.80 | 0.391 | 0.300 | + 0.091 |
| 19.90 | 0.633 | | |
| 20.00 | 0.650 | 0.588 | + 0.062 |
| 20.10 | 0.660 | | |
| 20.20 | 0.667 | | |
| 20.50 | 0.681 | 0.633 | + 0.048 |
| 21.20 | 0.700 | | |
| 22.00 | 0.708 | 0.665 | + 0.043 |
| 23.00 | 0.718 | 0.672 | + 0.046 |
| 24.00 | 0.723 | 0.678 | + 0.045 |
| 25.00 | 0.728 | 0.682 | + 0.046 |
| 27.00 | 0.735 | 0.687 | + 0.048 |
| 29.00 | 0.741 | 0.692 | + 0.049 |

Die Rechnung ist mit Vernachlässigung der Wasserstoff- und Hydroxylionen des Wassers in saurer, bzw. alkalischer Lösung geführt. Die Gleichungen (5) und (9) lehren, dass eine Berücksichtigung der

Werte — soweit diese überhaupt in Betracht kommen — vor Erreichung der Neutralität nur eine Verkleinerung, nachher eine Vergrößerung bewirken kann.

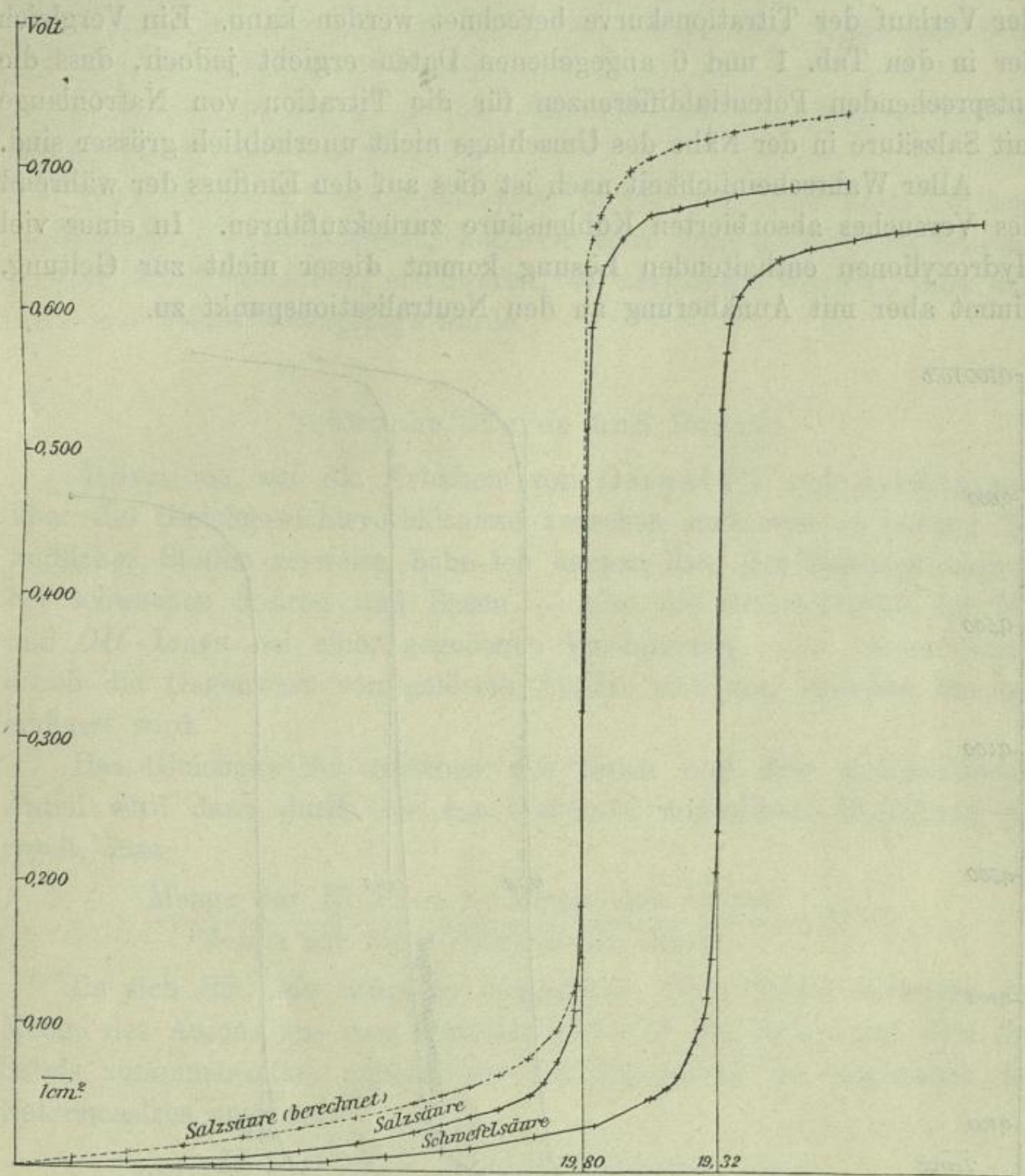


Fig. 3.

Die Rechnung ergibt somit, dass 0.20 ccm der Titrierflüssigkeit (Tab. 10 zwischen 19.70 und 19.90 ccm) eine Zunahme der elektromotorischen Kraft einer solchen Kombination um rund 0.48 Volt zur Folge haben, was mit der Erfahrung 0.38 Volt bei Berücksichtigung der oben angeführten Einflüsse genügend übereinstimmt.

Diesem verhältnismässig einfachen Falle sind alle anderen Stoffe von gleicher oder wenigstens nur bis zu einem gewissen Grade ver-

schiedener Dissociationskonstante unterzuordnen. Eine einfache Überlegung lehrt, dass sich für den Vorgang der Neutralisation einer Basis mit einer Säure ganz gleiche Formeln aufstellen lassen, nach welchen der Verlauf der Titrationskurve berechnet werden kann. Ein Vergleich der in den Tab. 1 und 6 angegebenen Daten ergibt jedoch, dass die entsprechenden Potentialdifferenzen für die Titration von Natronlauge mit Salzsäure in der Nähe des Umschlags nicht unerheblich grösser sind.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies auf den Einfluss der während des Versuches absorbierten Kohlensäure zurückzuführen. In einer viel Hydroxylionen enthaltenden Lösung kommt dieser nicht zur Geltung, nimmt aber mit Annäherung an den Neutralisationspunkt zu.

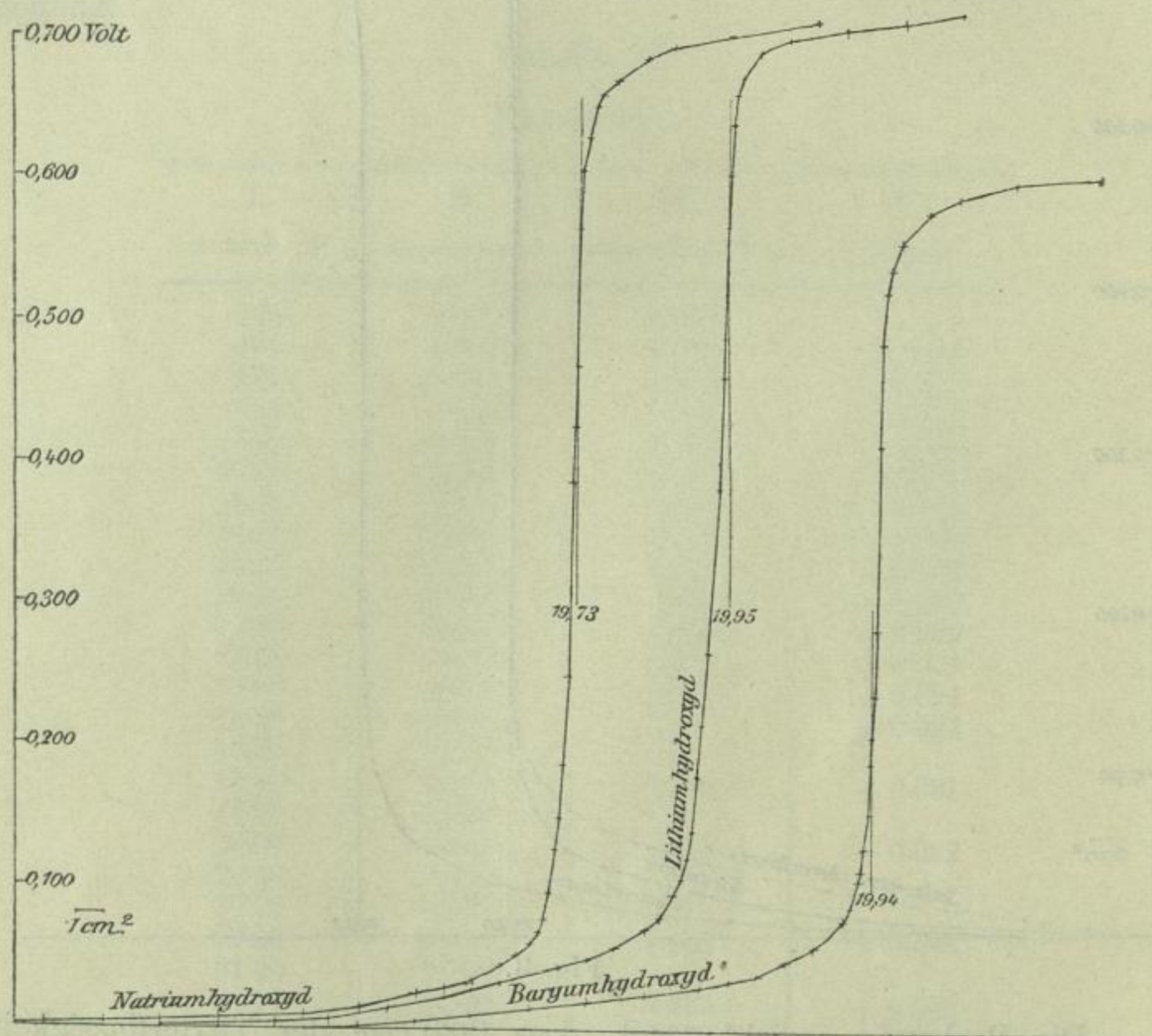


Fig. 4.

Athylorange, auf welches dieser Punkt bezogen ist, reagiert nicht auf Kohlensäure; ist die Wasserstoffionenkonzentration auf einen bestimmten Betrag gewachsen und der Umschlag einmal erfolgt, so verschwindet dieser Einfluss mehr und mehr und die Kurve ähnelt in ihrem Verlaufe derjenigen der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht sowohl der Umstand, dass diese Abweichungen bei Lithiumhydroxyd, welches von vornherein nicht ganz frei von Kohlensäure war, noch deutlicher hervortreten als bei Natronlauge, als auch die später zu erwähnenden Ergebnisse beim Titrieren von Kohlensäurelösungen.

Diese Bemerkungen gelten auch für die im nächsten Teil zu nennenden schwachen Basen.

Die Titrationsen von Baryumhydroxyd sind zur Vermeidung der Ausfällung von Baryumkarbonat, wodurch ganz unkontrollierbare Schwankungen die Beobachtung erschweren, so ausgeführt worden, dass dasselbe zur Säure hinzugefügt wurde.

Schwache Säuren und Basen.

Indem ich auf die Arbeiten von Ostwald¹⁾ und Arrhenius²⁾ über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen mehreren in Lösung befindlichen Stoffen verweise, hebe ich hervor, dass der Dissoziationsgrad bei schwachen Säuren und Basen — also die Konzentration der H - und OH' -Ionen bei einer gegebenen Verdünnung — in hohem Grade durch die Gegenwart von gelösten Stoffen mit dem gleichen Ion beeinflusst wird.

Das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem undissociierten Anteil wird dann durch die von Ostwald angegebene Beziehung geregelt, dass

$$\frac{\text{Menge der } H\text{-Ionen} \times \text{Menge des Anions}}{\text{Menge der nicht dissociierten Säure}} = K.V.$$

Da sich für eine Säure bei Gegenwart eines Salzes derselben die Menge des Anions aus dem zerfallenen Anteil der Säure und dem des Salzes zusammensetzt, müssen wir für Essigsäure bei Gegenwart des Natriumsalzes ansetzen:

$$\frac{H \times (C_2H_3O_2' + C_2H_3O_2Na \cdot d)}{C_2H_4O_2} = K.V,$$

wobei die Symbole die Mengen der betreffenden Stoffe und Ionen im Volumen V bedeuten.

Das Gleiche gilt für eine schwache Basis in Gegenwart des betreffenden Salzes, etwa Ammoniak und Chlorammonium:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 270 (1888); 3, 171. 241 u. 369 (1889).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 284 (1888); 5, 1 (1890).

$$\frac{OH' \times (NH_4 + NH_4 Cl \cdot d)}{NH_4 OH} = K \cdot V.$$

K ist die Dissociationskonstante, eine für die betreffende Säure oder Base charakteristische Grösse. d bedeutet den Dissociationsgrad des Salzes bei dem Volumen V , d. i. das Verhältnis der zerfallenen Molekeln zur überhaupt vorhandenen Menge, und kann bei kleinen Konzentrationen desselben, wo d nahe gleich Eins wird, vernachlässigt werden.

Machen wir für diese Gattung von Elektrolyten hiervon Anwendung, so bekommen wir:

$$\frac{y \cdot (y + \alpha)}{1 - y - \alpha} = K \cdot V (1 + \alpha).$$

y bedeutet die Menge der H -Ionen, α den Bruchteil der Säure, welcher neutralisiert (als Salz und vollkommen dissociiert vorhanden) ist. Der undissociierte Teil der Säure beträgt dann $1 - y - \alpha$, und das Volumen ist von V auf $V(1 + \alpha)$ gewachsen.

y lässt sich für verschiedene Werte von α , welche verschiedenen Stadien des Neutralisationsvorganges entsprechen, berechnen zu:

$$y = -\frac{\alpha + KV + KV\alpha}{2} \pm \sqrt{KV - KV\alpha^2 + \left(\frac{\alpha + KV + KV\alpha}{2}\right)^2}.$$

Den Wert für die H -Ionenmenge der reinen Säure (c_2) für ein bestimmtes Volumen finden wir nach der Gleichung:

$$\frac{y_0^2}{1 - y} = K \cdot V.$$

Wir können daher auch den Verlauf der Kurve berechnen, indem wir in die Gleichung (12) S. 30 für $\frac{\alpha + x}{\alpha - x}$ das Verhältnis der auf das gleiche Volumen reduzierten y -Werte einsetzen. Auch hier wird, wie dort, die Menge der Wasserstoffionen des Wassers vernachlässigt.

Im Neutralitätspunkte gilt dieselbe Beziehung:

$$\pi = 0.0002 T. \log \frac{c_2}{\sqrt{K}}.$$

Für den Verlauf der Kurve nach der Neutralisation gilt dasselbe, wie das im vorigen Abschnitt Gesagte. Wir haben es mit dem Einfluss von OH' -Ionen auf Wasser und das Salz der Säure, welches den Dissociationszustand des Wassers ebensowenig verändert, wie etwa Chlor-natrium, zu thun und wenden dieselbe Gleichung (11) an. $k + H$ die Konzentration der Säure ersetzen wir nur durch den oben ermittelten

Wert von c_2 :

$$\pi = 0.0002 T. \log \frac{x'}{2a + x'} \cdot \frac{c_2 \cdot k}{R}$$

k und R behalten dieselbe Bedeutung.

Die so für Isobuttersäure¹⁾ berechneten Werte sind in Tabelle 11 auf der nächsten Seite zusammengestellt und auf Tafel 5 zu den entsprechenden Abscissen aufgetragen.

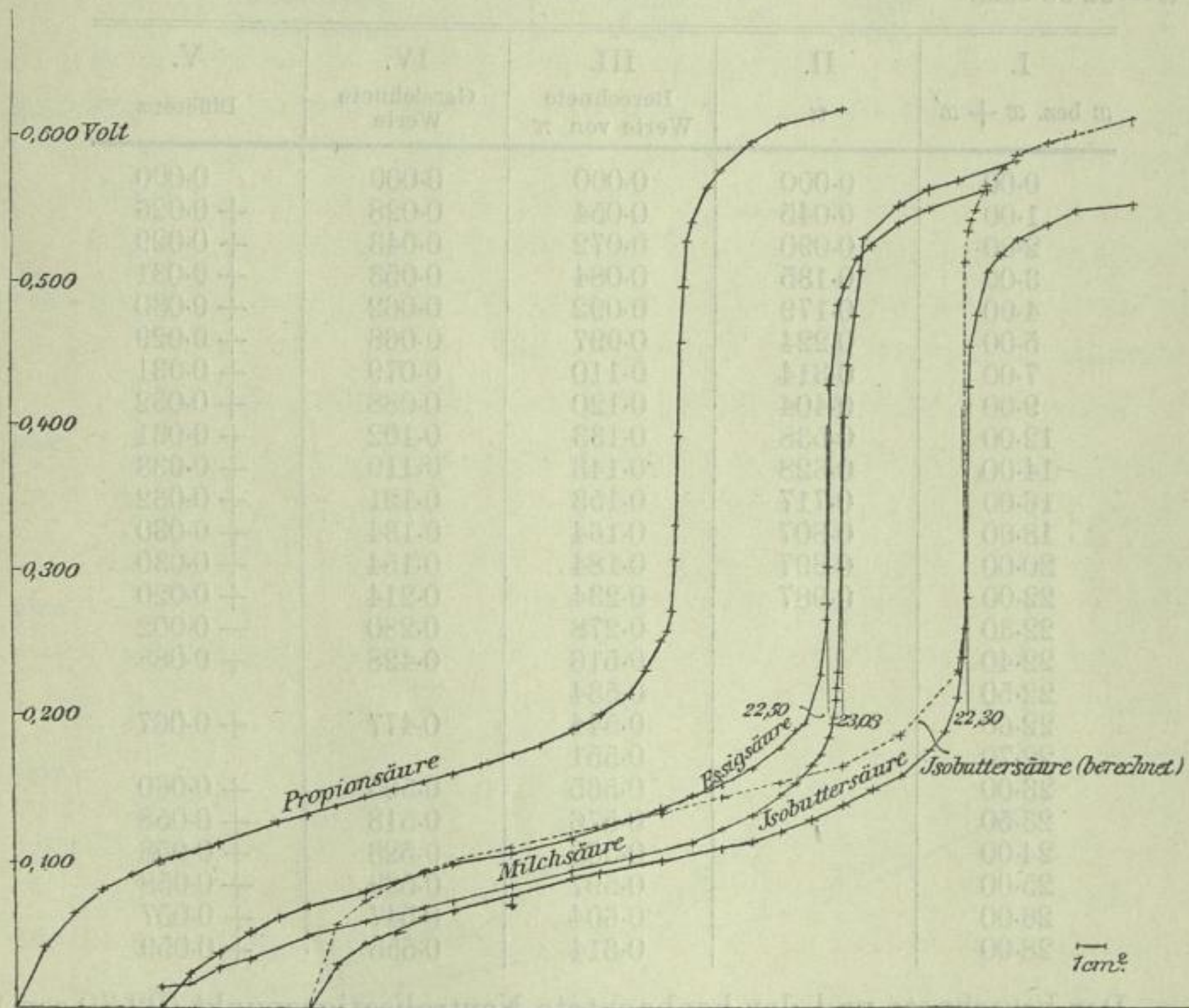


Fig. 5.

Das Experiment zeigt auch für dieses Beispiel eine gewisse Übereinstimmung mit der Rechnung, insofern beide Kurven eine ähnliche Gestalt haben. Die relativ ungenauere Beobachtung (die Werte nahmen besonders am Anfange etwas ab) sowie die nicht strenge Gültigkeit der Rechnung sprechen zu Gunsten dieses Schlusses. Die Gleichgewichtsgleichung, auf Grund welcher die Berechnung angestellt wurde, ist besonders für sehr kleine Salzmengen ungenau. Die Berücksichtigung

¹⁾ $k = \frac{K}{100}$ ist für Isobuttersäure bei 25° nach Ostwalds Messungen gleich 0.000015.

der nicht vollständigen Dissociation des Salzes würde einen näheren Anschluss der berechneten Kurve an die gezeichnete zur Folge haben. Die Flüssigkeitspotentiale sind zu den Werten für diese zu addieren, so dass besonders vor dem Neutralisationspunkte die Übereinstimmung unzweifelhaft eine bessere sein würde.

Tabelle 11.

Isobuttersäure.

$a = 22.30$ ccm.

| I. x bez. $x + x'$ | II. α | III. Berechnete Werte von π | IV. Gezeichnete Werte | V. Differenz |
|-------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 1.00 | 0.045 | 0.054 | 0.028 | + 0.026 |
| 2.00 | 0.090 | 0.072 | 0.043 | + 0.029 |
| 3.00 | 0.135 | 0.084 | 0.053 | + 0.031 |
| 4.00 | 0.179 | 0.092 | 0.062 | + 0.030 |
| 5.00 | 0.224 | 0.097 | 0.068 | + 0.029 |
| 7.00 | 0.314 | 0.110 | 0.079 | + 0.031 |
| 9.00 | 0.404 | 0.120 | 0.088 | + 0.032 |
| 12.00 | 0.538 | 0.133 | 0.102 | + 0.031 |
| 14.00 | 0.628 | 0.143 | 0.110 | + 0.033 |
| 16.00 | 0.717 | 0.153 | 0.121 | + 0.032 |
| 18.00 | 0.807 | 0.164 | 0.134 | + 0.030 |
| 20.00 | 0.897 | 0.184 | 0.154 | + 0.030 |
| 22.00 | 0.987 | 0.234 | 0.214 | + 0.020 |
| 22.30 | | 0.278 | 0.280 | - 0.002 |
| 22.40 | | 0.516 | 0.428 | + 0.088 |
| 22.50 | | 0.534 | | |
| 22.60 | | 0.544 | 0.477 | + 0.067 |
| 22.70 | | 0.551 | | |
| 23.00 | | 0.565 | 0.505 | + 0.060 |
| 23.50 | | 0.576 | 0.518 | + 0.058 |
| 24.00 | | 0.586 | 0.528 | + 0.058 |
| 25.00 | | 0.597 | 0.539 | + 0.058 |
| 26.00 | | 0.604 | 0.547 | + 0.057 |
| 28.00 | | 0.614 | 0.555 | + 0.059 |

Der berechnete und der beobachtete Neutralisationspunkt (22.30 ccm) fallen wohl zufällig fast genau zusammen. Die Differenzen nach der Neutralisation schwanken ebenso wie bei Salzsäure in engen Grenzen, sind aber etwas grösser als diese, während der Theorie nach das Gegenteil zu erwarten wäre.

Mittelstarke Säuren und Basen, also Stoffe von ähnlichem Dissoziationsgrade, wie die Glieder der Fettsäurereihe, Ammoniak und Benzylamin zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf der Kurven.

Nachstehend gebe ich eine Zusammenstellung der Potentialdifferenzen der untersuchten Körper im Neutralisationspunkte (für die Säuren bezogen auf Phenolphthalein, für die Basen auf Äthylorange) und nach Zusatz von 5.5 ccm überschüssiger Titrierflüssigkeit.

Tabelle 12.

| | π im Neutralisations- punkt | π bei 5.5 ccm über- schüssiger Titrier- flüssigkeit |
|----------------|---------------------------------------|--|
| Essigsäure | 0.275 | 0.559 |
| Propionsäure | 0.309 | 0.616 |
| Isobuttersäure | 0.280 | 0.554 |
| Ammoniak | 0.396 | 0.526 |
| Benzylamin | 0.433 | 0.524 |

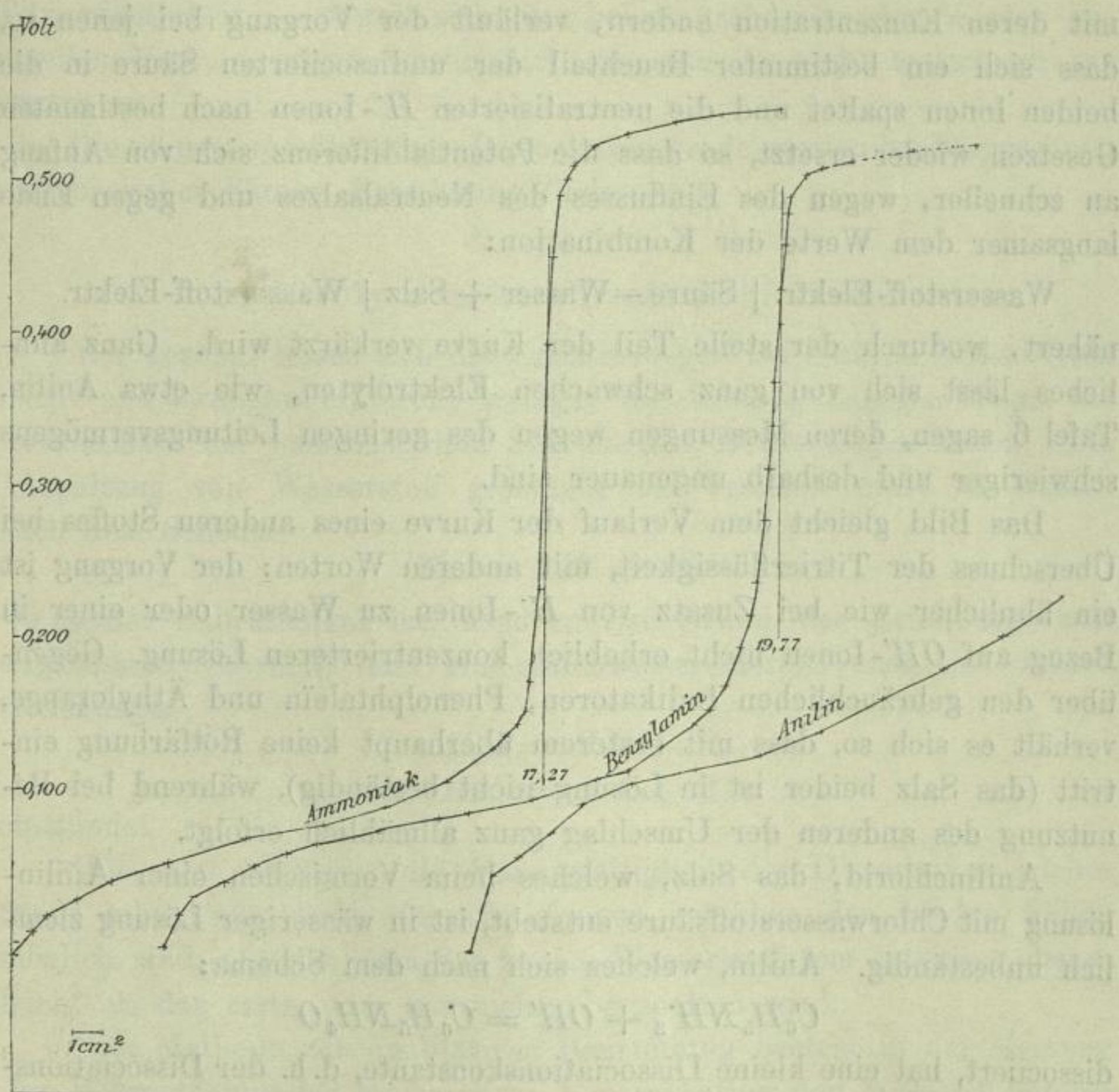


Fig. 6.

Von den drei Säuren zeigt nur Propionsäure einen höheren Wert, während die beiden anderen untereinander gut übereinstimmen; jene nicht unbedeutliche Differenz ist wahrscheinlich auf die Beschaffenheit des verwendeten Präparates zurückzuführen. Ammoniak und Benzyl-

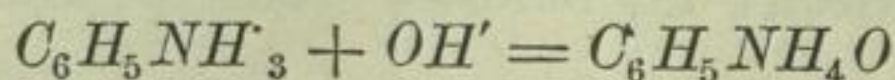
amin zeigen Abweichungen, welche durch Verflüchtigung des ersteren und durch grössere Schwankungen bei den Versuchen mit Benzylamin erklärlich sind. Als charakteristisches Merkmal für die Kurven der erwähnten Stoffe ist zu nennen, dass der steil verlaufende Teil hier erheblich kürzer ist wie bei den zur ersten Gruppe gehörenden Beispielen. Es geht dies daraus hervor, dass auch gegen Ende der Neutralisation die Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration eine viel geringere ist als im Falle starker Elektrolyte; während bei diesen die OH' -Ionen eine bestimmte Menge H' -Ionen neutralisieren und damit deren Konzentration ändern, verläuft der Vorgang bei jenen so, dass sich ein bestimmter Bruchteil der undissociierten Säure in die beiden Ionen spaltet und die neutralisierten H' -Ionen nach bestimmten Gesetzen wieder ersetzt, so dass die Potentialdifferenz sich von Anfang an schneller, wegen des Einflusses des Neutralsalzes und gegen Ende langsamer dem Werte der Kombination:

Wasserstoff-Elekt. | Säure—Wasser + Salz | Wasserstoff-Elekt.

nähert, wodurch der steile Teil der Kurve verkürzt wird. Ganz ähnliches lässt sich von ganz schwachen Elektrolyten, wie etwa Anilin, Tafel 6 sagen, deren Messungen wegen des geringen Leitungsvermögens schwieriger und deshalb ungenauer sind.

Das Bild gleicht dem Verlauf der Kurve eines anderen Stoffes bei Überschuss der Titrierflüssigkeit, mit anderen Worten: der Vorgang ist ein ähnlicher wie bei Zusatz von H' -Ionen zu Wasser oder einer in Bezug auf OH' -Ionen nicht erheblich konzentrierteren Lösung. Gegenüber den gebräuchlichen Indikatoren, Phenolphthalein und Äthylorange, verhält es sich so, dass mit ersterem überhaupt keine Rotfärbung eintritt (das Salz beider ist in Lösung nicht beständig), während bei Benutzung des anderen der Umschlag ganz allmählich erfolgt.

Anilinchlorid, das Salz, welches beim Vermischen einer Anilinlösung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht, ist in wässriger Lösung ziemlich unbeständig. Anilin, welches sich nach dem Schema:



dissociiert, hat eine kleine Dissociationskonstante, d. h. der Dissociationsgrad muss zufolge der allgemeinen Dissociationsgleichung:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K \cdot V.$$

bei kleinem K für ein gegebenes Volum klein sein. Es muss deshalb, sobald das Produkt der Kationen, welche grossenteils vom Chlorid herühren und der Hydroxylionen einen gewissen Wert erreicht hat, auch

undissociiertes Anilin sich bilden, was erfolgt, indem das Hydroxyl dem Wasser entnommen wird und die Flüssigkeit infolge des Überschusses von Wasserstoffionen sauer reagiert.

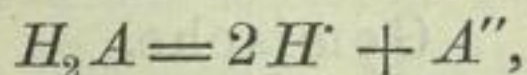
Die Konzentration letzterer nimmt deshalb in dem Masse als mehr Anilinchlorid vorhanden ist, — also mit fortschreitendem Zusatz von Salzsäure, — wenn auch nicht in so einfacher Weise zu und nähert sich langsam dem Werte, in welchem die durch jene bedingte rote Färbung des zugesetzten Äthyloranges eintritt.

Die Potentialdifferenz der Kombination nimmt bei Überschuss der Titrierflüssigkeit — soweit sich dies bei den schwankenden Werten beurteilen lässt — nicht beträchtlich zu, wie es nicht anders zu erwarten ist.

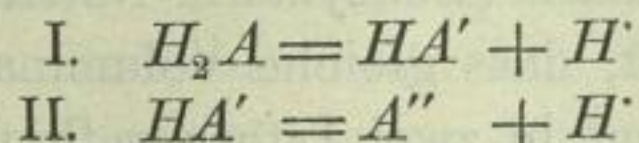
Die Säuren von ähnlichem Dissociationsgrade werden bei Besprechung mehrbasischer Säuren Erwähnung finden.

Elektrolyte mit mehr als zwei Ionen.

Wie gezeigt, lassen sich die Erscheinungen bei binären Elektrolyten leicht und zwanglos erklären; weniger durchsichtig dagegen liegen die Verhältnisse bei mehrbasischen Säuren und mehrsäurigen Basen. Die Abspaltung von Wasserstoff geschieht bei ersteren nicht so einfach nach dem Schema:



wo A das Säureradikal ist, sondern auf Grund der Erfahrung muss angenommen werden, dass ein stufenweiser Zerfall nach den beiden Gleichungen:



stattfindet.

Wie man sieht, ist die Mannigfaltigkeit der Dissociation solcher Stoffe sehr gross, weil alle Abstufungen zwischen den beiden Fällen möglich sind, nämlich dass das zweite Wasserstoffatom entweder ebenso leicht als das erste, oder gar nicht abgespalten wird.

Eine Methode zur qualitativen Beurteilung besteht in der Messung der Wärmetönung bei stufenweiser Neutralisation der Wasserstoffatome einer mehrbasischen Säure oder der Hydroxylgruppen bei mehrsäurigen Basen. Auf Grund dieser Messungen, welche in Ostwalds Werk¹⁾ zusammengestellt sind, ist bekannt, dass z. B. Platinchlorwasserstoffsäure, Dithionsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure für beide Äquivalente die-

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II. Bd., 1, S. 182ff.

selbe Wärmetönung zeigen, während dieselbe für andere Säuren für die gleiche Menge Natriumhydroxyd mehr oder weniger verschieden ausfällt.

In betreff der theoretischen Begründung der Beeinflussung der Neutralisationswärme durch die Dissociationswärme der einzelnen Komplexe auf S. 206 des oben citierten Werkes verweisend, will ich nur ein dort angewendetes Beispiel anführen. Für die dreibasische Säure H_3A handelt es sich beim Neutralisieren der einzelnen Äquivalente um die Abtrennung von Wasserstoff von den Komplexen bezw. H_3A , H_2A' und HA'' , welche stufenweise ärmer an Wasserstoff sind und daher denselben immer schwerer abspalten werden, ohne dass deshalb bei gleicher ursprünglicher Beziehung der Wasserstoffatome ein unsymmetrischer Bau des Moleküls angenommen zu werden braucht. Ein treffendes Beispiel hierfür ist die Phosphorsäure, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Über das Verhalten der Wasserstoffatome würde insbesondere jede spezifische Eigenschaft der Wasserstoffionen, wie Katalyse des Methylacetats, Inversion von Rohrzucker u. s. w., welche während der Neutralisation gemessen werden kann, Aufschluss geben. Es leuchtet ein, dass die gewonnenen Resultate auch zu diesem Zwecke dienen können, wenn auch nicht quantitative Schlüsse gezogen werden sollen.

Gemische.

Am leichtesten zu übersehen ist der Verlauf der Neutralisationskurve bei einer quasi künstlichen zweibasischen Säure (Essig-Salzsäure) oder einer zweisäurigen Base (Benzylamin-Natriumhydroxyd). Die Gemische sind so hergestellt, dass gleiche Volumina von Lösungen, welche (annähernd) ein Äquivalent in zwei Litern enthielten, vermischt wurden. Das Säuregemisch lässt sich wie fast alle Säuren mit Phenolphthalein titrieren, dagegen ist es nicht möglich, bei Verwendung von Äthylorange, womit sich Salzsäure, nicht aber Essigsäure titrieren lässt, den Gesamtgehalt an Säure zu ermitteln, da gegen Ende der Neutralisation die Konzentration der Wasserstoffionen nicht gross genug ist, um einen plötzlichen Übergang der rotgefärbten elektrisch neutralen Molekeln¹⁾ in den Zustand der gelben Anionen erfolgen zu lassen. Dieses Verhalten darf nicht wundernehmen, und es darf daraus nicht geschlossen

¹⁾ Diese Erklärung für den Eintritt des Umschlags ist von Ostwald, *Analyt. Chemie* S. 105 gegeben worden. Neuerdings hat Küster, *Zeitschrift f. anorgan. Chemie* 13, 135 eine andere, etwas kompliziertere Auffassung aufgestellt. Ich wende, da das Nähere hier unwesentlich ist, die Ostwaldsche an.

werden, dass die Säuren nacheinander, etwa die Essigsäure zuletzt, neutralisiert werden. Dies ist nicht der Fall, sondern es muss angenommen werden, dass in allen Stadien der Neutralisation noch beide Säuren vorhanden sind.

Die Frage ist dagegen die, in welchem Verhältnisse die Beteiligung der einzelnen Säuren an dem Vorgange der Vereinigung der Wasserstoffionen mit Hydroxylionen statthat, mit anderen Worten, in welcher Weise sich die Basis auf die beiden Säuren verteilt.

Die Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius¹⁾ verlangt, dass das Gleichgewicht zwischen zwei Säuren in Gegenwart der Neutralsalze bestimmt ist durch die Gleichung:

$$\frac{\text{dissociierte Menge d. } C_2H_3O_2Na}{\text{dissociierte Menge d. } NaCl} = \frac{\text{dissociierte Menge d. } C_2H_4O_2}{\text{dissociierte Menge d. } HCl}$$

Die Mengen des Salzes stehen immer in dem Verhältnisse der Dissociationsgrade der Säuren bei den entsprechenden Verdünnungen.

Die beiden Säuren unterscheiden sich beträchtlich in Bezug auf den Grad der Dissociation, um so mehr als diejenige der schwachen Säure durch das Kation der anderen Säure oder während der Neutralisation durch das Anion des gebildeten Salzes stark beeinflusst wird. Es ergibt sich daraus unmittelbar, dass am Anfange des Vorganges die Menge der Acetionen praktisch keine Änderung und mit weiterem Fortschritt eine zunehmende Vermehrung erfahren wird. Das erstere wird so lange stattfinden, bis die Konzentration der Dissociationsprodukte der Essigsäure gegenüber denjenigen der Salzsäure, welche als ganz in die Ionen zerfallen angenommen werden kann, praktisch nicht in Frage kommt. In dem Masse, als die Konzentration der Wasserstoffionen sich dem Betrage der Dissociation der Essigsäure zu nähern beginnt, wenn der grosse Teil der Salzsäure neutralisiert ist, werden die Acetionen gemäss der auf dieser Seite erwähnten Gleichung vermehrt. Man kann daher sagen, dass während des ersten Teiles des Vorganges die Neutralisationskurve den Charakter der Salzsäuretitration und von einem bestimmten Punkte ab denjenigen der Titration einer schwachen Säure haben wird. Je beträchtlicher sich zwei Säuren in Bezug auf den Grad der Wasserstoffdissociation unterscheiden, um so deutlicher wird der Einzelcharakter und der Übergang der einen Kurve in die andere hervortreten. Was wir auf Grund der Dissociationstheorie und der Anwendung der Gasgesetze auf verdünnte Lösungen erwarten können, finden wir durch das Experiment

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 293 (1888) und 5, 7 (1890).

bestätigt. Die auf Tafel 7 gezeichnete Kurve hat den oben gekennzeichneten Charakter.

Auf demselben Blatt ist die Neutralisationskurve eines Benzylamin-Natronlaugegemisches mit Salzsäure gezeichnet. Der Verlauf ist ein ganz ähnlicher, und es gelten auch hier dieselben Gesichtspunkte, weshalb ich nicht näher auf die Besprechung dieses Falles eingehe.

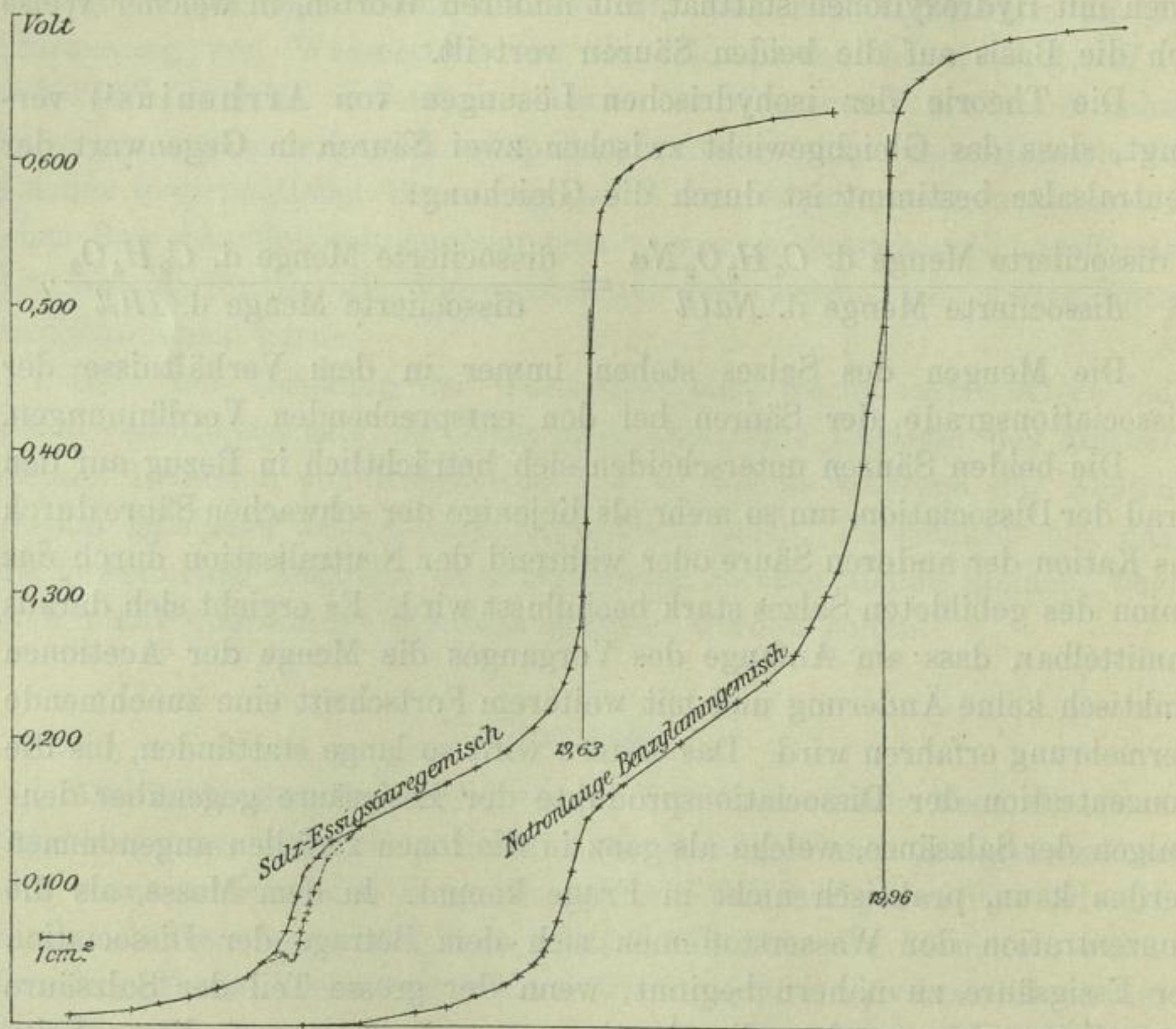


Fig. 7.

Eine Unregelmässigkeit, welche aufzuklären mir nicht gelungen ist, ist mir bei dem ersten Beispiel entgegengetreten. Obwohl einige Bestimmungen einen aussergewöhnlich gut zusammenfallenden Verlauf der Kurven zeigten, kamen bei den späteren Versuchen in der Nähe des Überganges der beiden Kurven Schwankungen¹⁾ vor, welche mit längerem Gebrauche der Elektroden früher eintraten und in dem Sinne lagen, dass die Spannung schnell abnahm, was einer Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration entsprechen würde. Da das letztere auf

¹⁾ Die Schwankungen, welche bei den einzelnen Versuchen verschieden sind, sind für eine Titration an die Mittelkurve anschliessend punktiert angegeben.

Grund der Erfahrung nicht anzunehmen ist und die Elektroden auch eine Abnützung erkennen liessen, glaube ich, annehmen zu dürfen, dass diese Erscheinung auf einen nebensächlichen Einfluss zurückzuführen ist.

Anorganische Säuren und Basen.

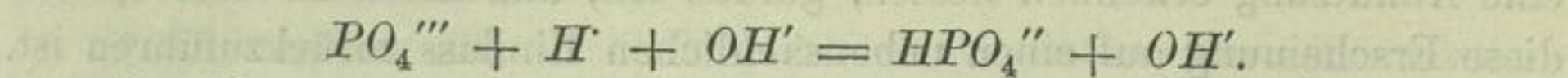
Diesem Verhalten schliessen sich noch einige mehrbasische Säuren an, von denen eine beträchtliche Verschiedenheit des Verhaltens der einzelnen Wasserstoffatome schon aus thermochemischen Daten und anderen Beobachtungen zu erwarten ist. Es ist z. B. von der Phosphor- und der ganz ähnlichen Arsensäure bekannt, dass das erste Wasserstoffatom mit Benutzung von Äthylorange als Indikator, das zweite mit Phenolphthalein titriert werden kann. In der Sprache der Dissociationstheorie heisst das, dass der Grad der Dissociation der Komplexe H_3PO_4 und H_2PO_4' in die Ionen H , H_2PO_4' , bzw. H , HPO_4'' sehr verschieden ist.

Die rote Farbe des Äthyloranges verschwindet beim Titrieren mit Natronlauge nicht so plötzlich wie im Falle einer starken einbasischen Säure, weil das Ion H_2PO_4' sich wie eine schwache Säure verhält, welche erst bis zu einem gewissen Grade neutralisiert sein muss. Dadurch wird gleichzeitig die Dissociation zurückgedrängt, und der davon abhängige Farbumschlag tritt mit jedem Tropfen der Titrierflüssigkeit deutlicher hervor. Ebenso wenig scharf ist der Endpunkt der Neutralisation des zweiten Wasserstoffatoms zu erkennen. Der Grund ist der folgende. Das Salz Na_2HPO_4 , dessen Ionen $2Na'$ und HPO_4'' sind, ist in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten, d. h. es muss wegen der kleinen Dissociationskonstanten des Ions H_2PO_4' neben den Ionen auch undissociierter Anteil vorhanden sein, was nur unter Mitwirkung von Wasser, welchem Wasserstoff entzogen wird, und Überwiegen von OH' -Ionen möglich ist. Die Folge ist, dass eine wässrige Lösung Phenolphthalein rot färbt. Sobald also die Konzentration des noch nicht neutralisierten Komplexes H_2PO_4' und damit auch die der Wasserstoffionen unter einen gewissen Betrag sinkt, wird jener Vorgang sich abspielen und die Konzentration der Hydroxylionen langsam zunehmen, mit anderen Worten, der Umschlag stufenweise eintreten.

Es ist ferner bekannt, dass die löslichen Triphosphate¹⁾ in Lösung nicht existieren, sondern weitgehend zerfallen sind. Das Ion PO_4''' tritt wegen der ausserordentlich kleinen Dissociationstendenz, welche

¹⁾ Ostwald, Grundlagen der analyt. Chemie S. 175 und Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 545 (1887).

kleiner ist als diejenige des Wassers, sofort mit letzterem in Reaktion nach dem Schema:



Der Neutralisationsvorgang dieser Säuren kann mit dem oben ausführlich behandelten Beispiel der Neutralisation eines Salz-Essigsäuregemisches verglichen werden, wenn von der weiteren Komplikation abgesehen wird, die darin besteht, dass die Konzentration des Ions H_2PO_4' sich mit wachsenden Zusätzen von Natronlauge etwas ändert, da die Konstante für das Mononatriumphosphat viel grösser als für Phosphorsäure ist.

Aus der Kurve ersehen wir, dass der Dissoziationsgrad der als zwei Säuren aufzufassenden Komplexe, zwischen welchen sich in allen Stadien des Vorganges die Hydroxylionen der oben angeführten Gleichung gemäss verteilen, ein erheblich verschiedener sein muss. Der steile, die den starken und schwachen Säuren eigentümlichen Kurven verbindende und wesentlich das Sinken der Konzentration der H -Ionen auf den Dissoziationsgrad des Ions H_2PO_4' darstellende Teil ist grösser, in Übereinstimmung mit den dargelegten Gesichtspunkten.

Zur Prüfung, wie jener Teil mit den folgweisen Dritteln des Gesamtwasserstoffs und den mit Anwendung der beiden Indikatoren gefundenen Punkten zusammenfällt, wurde die Normalität auf gewichtsanalytischem Wege (als $Mg_2P_2O_7$) ermittelt und daraus berechnet, nach welchen Zusätzen von Natronlauge das erste und zweite Wasserstoffatom gesättigt sind. Für jenes ergab sich der Neutralisationspunkt bei Zusatz von 7.83 ccm, für dieses bei 15.67 ccm Natronlauge.

Beim Titrieren fand ich, dass für 30 ccm der Säure bei vier Versuchen:

10.45; 10.46; 10.46; 10.43; im Mittel 10.44 ccm der Titrierflüssigkeit verbraucht wurden, wenn Äthylorange als Indikator diente; und bei Verwendung von Phenolphthaleïn

20.71; 20.70; 20.71; 20.65; 20.75; im Mittel 20.72 ccm, das ergibt für 22.72 ccm der Säure die Werte 7.91 und 15.69. Der letztere ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten 15.67. Die anderen Werte differieren um rund 1 %, was mir erklärlich erscheint, da das Ion H_2PO_4' den auf Äthylorange bezogenen Neutralisationspunkt so verschoben wird (s. S. 45), dass mehr Natronlauge verbraucht wird. Zu den Titrierversuchen selbst will ich hinzufügen, dass die gute Übereinstimmung der einzelnen Versuche für einen deutlichen Umschlag sprechen mag, doch ist für die Festlegung des Punktes insofern etwas Willkür vorhanden, als man eine mehr oder weniger intensive Färbung

annehmen und als Vergleichsobjekt bei den Parallelversuchen benutzen kann. Auf der Figur 8 sind die Werte 7.91 und 15.69 markiert und es ergibt sich, dass die Punkte mit den durch das Elektrometer verfolgten Kurven zusammenfallen.

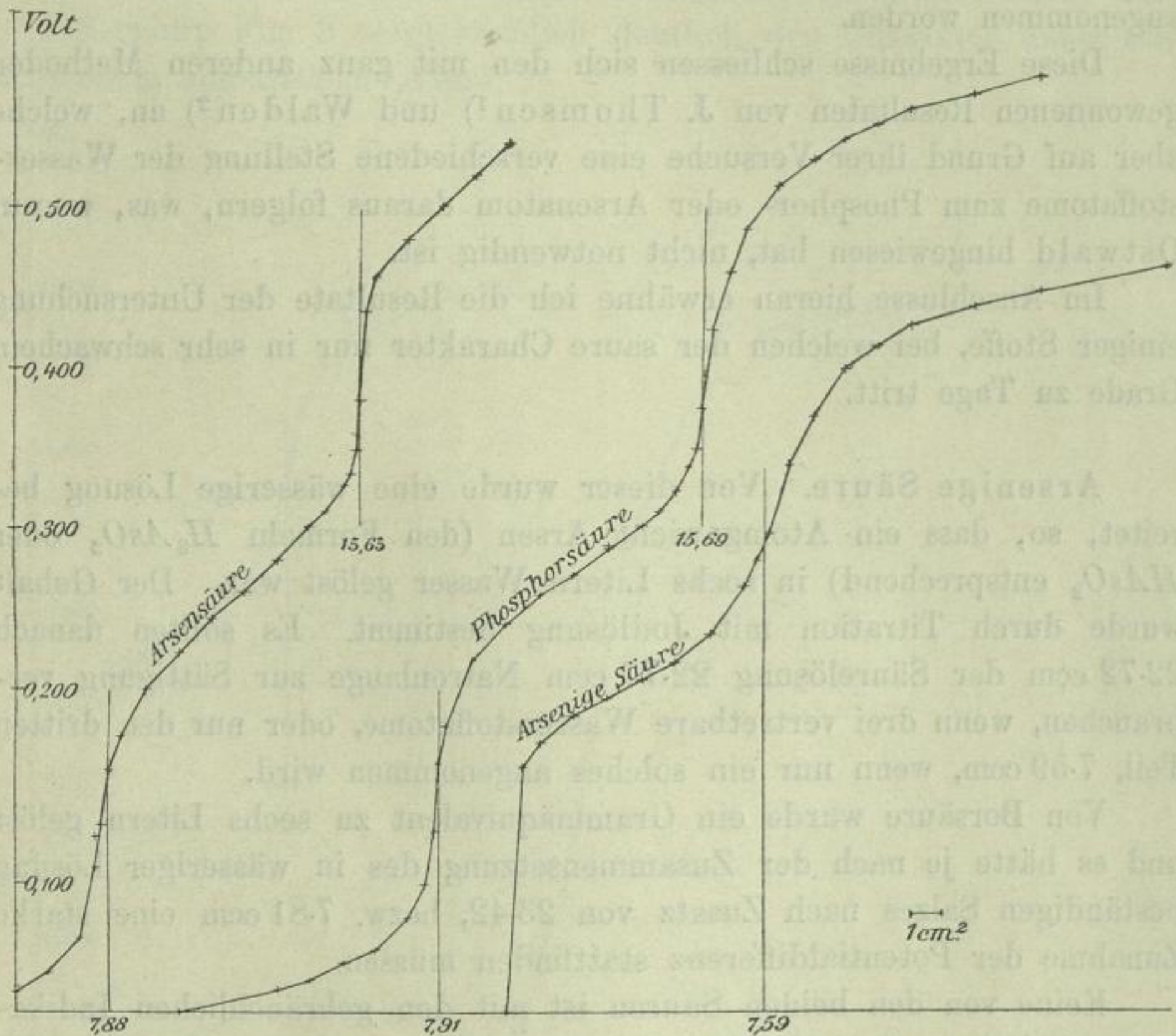


Fig. 8.

In ganz analoger Weise wurde bei Untersuchung der sehr ähnlichen, aber etwas schwächeren Arsensäure verfahren. Die aus der Gewichtsanalyse berechneten Drittel entsprachen 7.79, bzw. 15.59 ccm Natronlauge. Die Titrations ergaben für das erste Wasserstoffatom 7.90; 7.87; 7.88; 7.86; im Mittel 7.88 ccm für das zweite 15.65; 15.65; 15.66; im Mittel 15.65 ccm der Titrierflüssigkeit.

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den mittels der oben beschriebenen Methode gewonnenen ist auch für dieses Beispiel gut. Die einzelnen Versuche fallen im kritischen Teil gut zusammen, obwohl besonders am Anfange Potentialunterschiede vorkamen (die Kurve ist mit

Weglassung dieses kleinen Teils gezeichnet) und die Potentialdifferenzen der Kombination bei wiederholten Messungen während des Versuchs nach beiden Richtungen schwankten. Es sind dann besonders in einem Falle, wo ein sekundärer Einfluss vorliegen musste, die höheren Werte angenommen worden.

Diese Ergebnisse schliessen sich den mit ganz anderen Methoden gewonnenen Resultaten von J. Thomsen¹⁾ und Walden²⁾ an, welche aber auf Grund ihrer Versuche eine verschiedene Stellung der Wasserstoffatome zum Phosphor- oder Arsenatom daraus folgern, was, worauf Ostwald hingewiesen hat, nicht notwendig ist.

Im Anschlusse hieran erwähne ich die Resultate der Untersuchung einiger Stoffe, bei welchen der saure Charakter nur in sehr schwachem Grade zu Tage tritt.

Arsenige Säure. Von dieser wurde eine wässrige Lösung bereitet, so, dass ein Atomgewicht Arsen (den Formeln H_3AsO_3 oder $HAsO_2$ entsprechend) in sechs Litern Wasser gelöst war. Der Gehalt wurde durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Es sollten danach 22.72 ccm der Säurelösung 22.77 ccm Natronlauge zur Sättigung verbrauchen, wenn drei vertretbare Wasserstoffatome, oder nur den dritten Teil, 7.59 ccm, wenn nur ein solches angenommen wird.

Von Borsäure wurde ein Grammäquivalent zu sechs Litern gelöst und es hätte je nach der Zusammensetzung des in wässriger Lösung beständigen Salzes nach Zusatz von 23.42, bzw. 7.81 ccm eine starke Zunahme der Potentialdifferenz stattfinden müssen.

Keine von den beiden Säuren ist mit den gebräuchlichen Indikatoren titrierbar. Arsenige Säure färbt Äthylorange undeutlich rot, doch tritt beim geringsten Zusatz von Alkali Gelbfärbung ein.

Die Untersuchung von Säuren dieses Dissociationsgrades macht mehr Schwierigkeiten, da die Potentialdifferenzen in unregelmässiger Weise schwanken. Für Borsäure wurden die Ablesungen am Elektrometer nach 2 bis 3, bei Arseniger Säure nach Intervallen bis zu zehn Minuten vorgenommen, in welchem Falle die Schwankungen in engeren Grenzen lagen. Die Kurve der Arsenigen Säure Fig. 8 ist etwa der für das zweite Säurewasserstoffatom der Arsen- oder Phosphorsäure an

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen I, S. 180. 196 und 203.

²⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 1, 545 (1887); 2, 53 (1888). Walden bestimmte die Basizität der stufenweise mit Natronlauge gesättigten Komplexe nach der Ostwaldschen Regel aus dem Werte von Δ , dem Unterschiede der molekularen Leitfähigkeiten bei 1024 und 32 Litern Verdünnung.

die Seite zu stellen. Der Einfluss geringer Mengen Natronlauge tritt deutlich hervor. Bei Zusatz grösserer Mengen als 7.59 ccm der Titrierflüssigkeit zu der angewandten Säuremenge findet eine starke allmählich kleiner werdende Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration statt.

Borsäure Fig. 9 zeigt ziemlich deutlich den Charakter einer sehr schwachen einbasischen Säure.

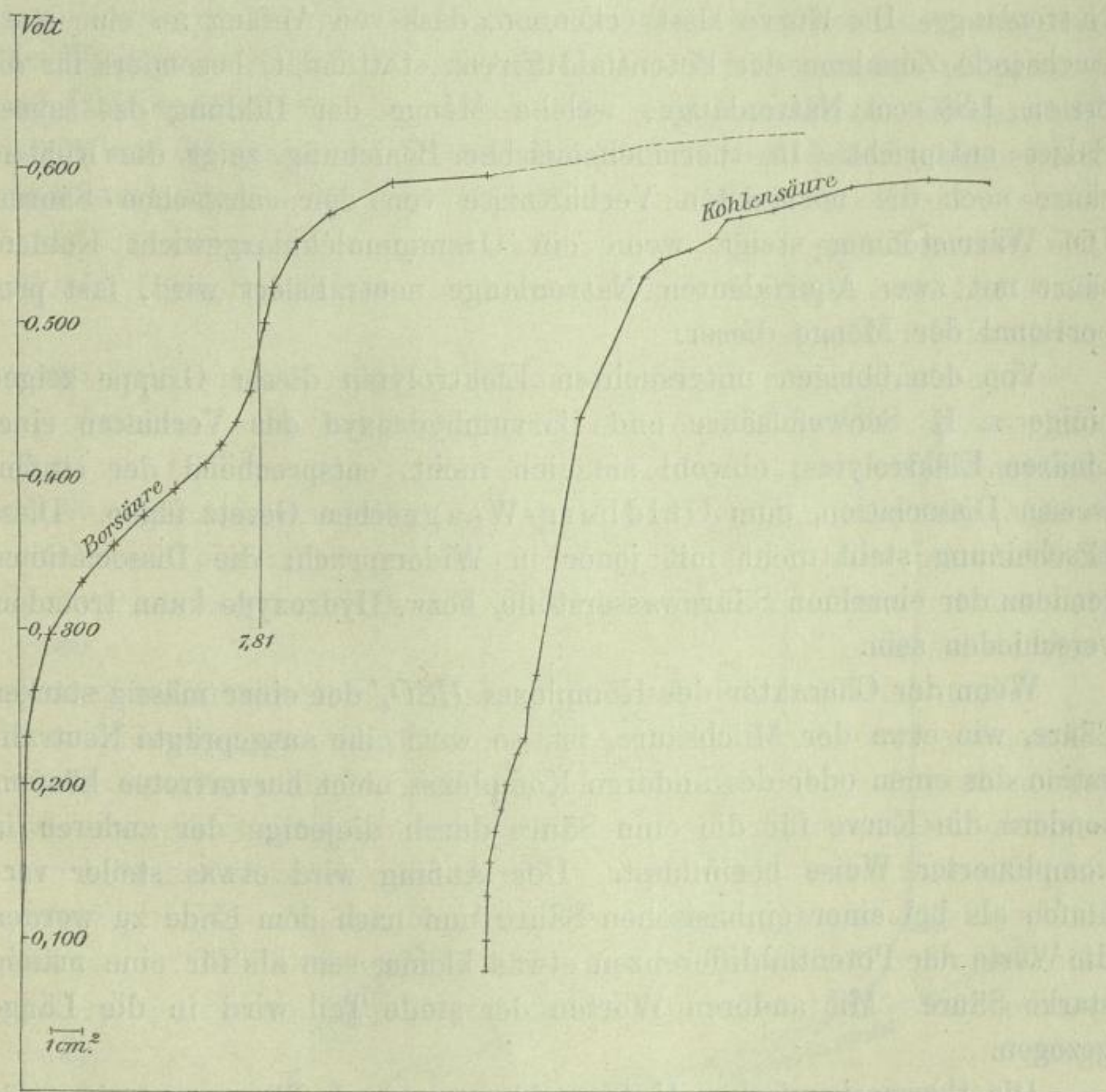


Fig. 9.

Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen von Thomsen¹⁾ und Walden überein. Der erste Forscher giebt an, dass die arsenige Säure As_2O_3 in wässriger Lösung als schwache zweibasische Säure auftritt und ihre Salze mit grösserem Gehalt an Basis als basische zu betrachten sind; und ebenso konstatiert Thomsen, dass das Molekül B_2O_3 der Borsäure zweibasisch ist. Walden²⁾ hat gezeigt, dass in wässriger

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen I, S. 201.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 545 (1887) und 2, 49 (1888).

Lösung nur Salze der Metabor- und Metaarsenigen Säure, und zwar solche, welche sich von dem Dihydrat $\begin{matrix} \text{AsO} - \text{OH} \\ | \\ \text{AsO} - \text{OH} \end{matrix}$ ableiten, beständig sind.

Von Kohlensäure Fig. 9, welche mit Phenolphthalein als einbasische Säure titriert werden kann, wurde eine gesättigte Lösung hergestellt und der Gehalt ermittelt. 96.52 ccm der Lösung brauchten 7.84 ccm der Natronlauge. Die Kurve lässt erkennen, dass von Anfang an eine stark wachsende Zunahme der Potentialdifferenz stattfindet, besonders für die ersten 1.85 ccm Natronlauge, welche Menge der Bildung des sauren Salzes entspricht. In thermochemischer Beziehung zeigt die Kohlensäure noch die normalsten Verhältnisse von den schwachen Säuren. Die Wärmetönung steigt, wenn ein Grammmolekulargewicht Kohlensäure mit zwei Äquivalenten Natronlauge neutralisiert wird, fast proportional der Menge dieser.

Von den übrigen untersuchten Elektrolyten dieser Gruppe zeigen einige z. B. Schwefelsäure und Baryumhydroxyd das Verhalten eines binären Elektrolytes, obwohl sie sich nicht, entsprechend der stufenweisen Dissociation, dem Guldberg-Waageschen Gesetz fügen. Diese Erscheinung steht nicht mit jener in Widerspruch; die Dissociations-tendenz der einzelnen Säurewasserstoffe, bzw. Hydroxyde kann trotzdem verschieden sein.

Wenn der Charakter des Komplexes HSO_4' der einer mässig starken Säure, wie etwa der Milchsäure, ist, so wird eine ausgeprägte Neutralisation des einen oder des anderen Komplexes nicht hervortreten können, sondern die Kurve für die eine Säure durch diejenige der anderen in komplizierter Weise beeinflusst. Der Anfang wird etwas steiler verlaufen als bei einer einbasischen Säure und nach dem Ende zu werden die Werte der Potentialdifferenzen etwas kleiner sein als für eine mässig starke Säure. Mit anderen Worten der steile Teil wird in die Länge gezogen.

Die thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen zeigen für die beiden Körper normale Verhältnisse.

Organische Säuren.

Es gelangten folgende Säuren zur Untersuchung: Bernstein-, Wein-, Citronen- und Mellithsäure.

Die Besprechung der Resultate kann sehr kurz gefasst werden, da hier nicht die Mannigfaltigkeit der Dissociationsverhältnisse der zahlreichen organischen Verbindungen behandelt oder eine Zusammen-

fassung der zur Lösung dieser Frage angestellten Untersuchungen gegeben werden soll.

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist bekannt, dass diese Säuren, wenigstens die drei ersten, bis zu grossen Verdünnungen dem Massenwirkungsgesetz folgen, woraus hervorgeht, dass sie sich in Bezug auf die Dissoziation wie einbasische Säuren verhalten.

Die allgemeinen Resultate der Versuche von Thomsen¹⁾ sind, dass die Wärmeentwicklung sehr annähernd der Natronmenge proportional und für die einzelnen Äquivalente nicht sehr verschieden, für das zweite Äquivalent für die einen grösser (Oxalsäure), für andere kleiner (Bernsteinsäure) als für das erste ist.

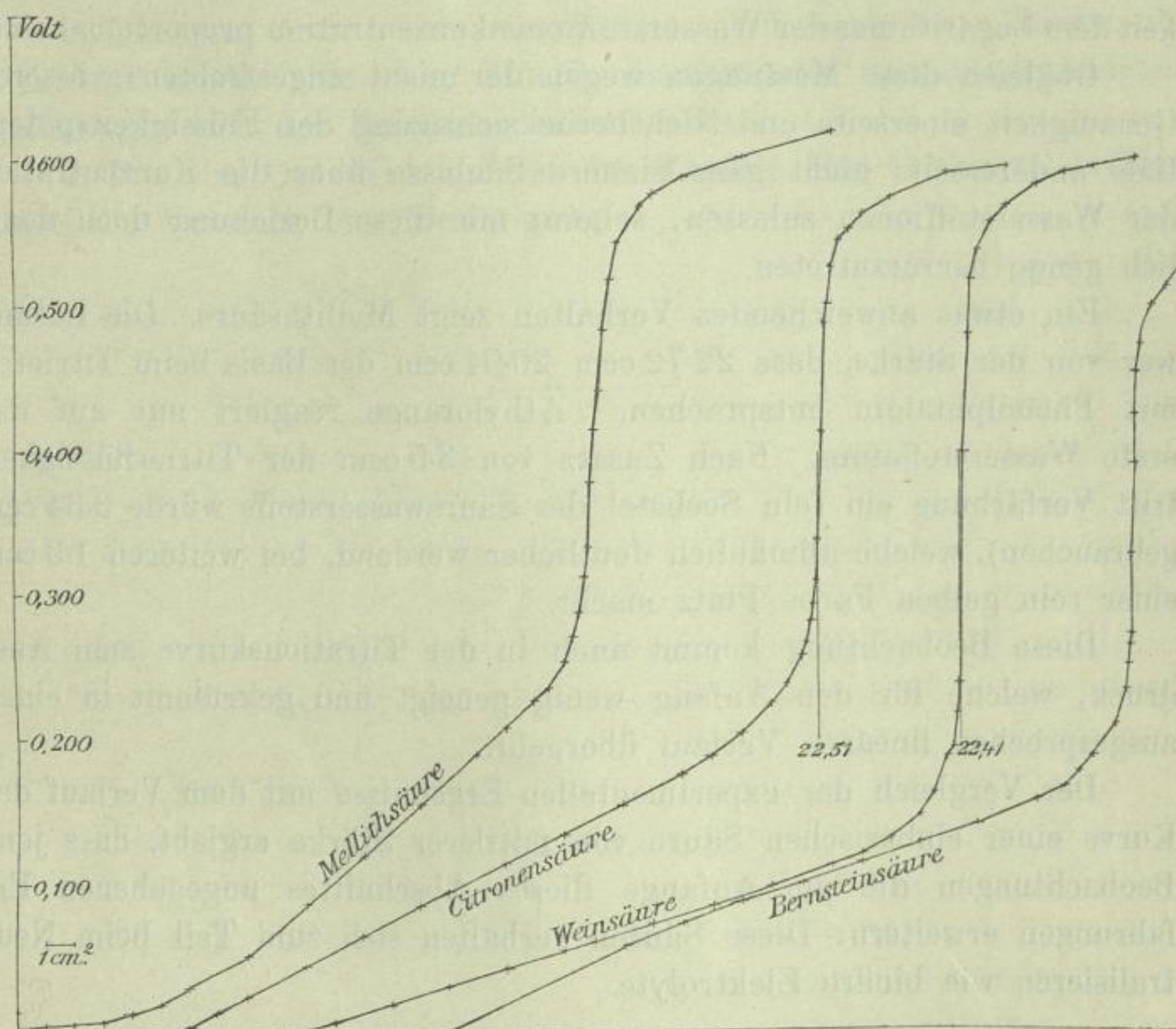


Fig. 10.

Die Versuche ergeben für Bernsteinsäure (Fig. 10), dass die Kurve Ähnlichkeit mit denen schwacher binärer Elektrolyte zeigt. Bei Wein-

¹⁾ Ostwald, l. c. S. 189. Die Neutralisationswärme der Mellithsäure ist von Berthelot, Compt. rend. 103, 1199 gemessen worden; die Wärmetönung ist für die ersten Äquivalente Natronlauge nicht sehr verschieden und nimmt dann stufenweise ab.

und Citronensäure ist der Verlauf bis zu neun Zehntel des Vorganges geradlinig, die Potentialdifferenz wächst also proportional der zugesetzten Natronmenge. In diesem Verhalten schliessen sich diese Säuren ganz der auf Tafel 5 angegebenen Milchsäuretitration an, bei welcher letzterer nur geringe Abweichungen vom geradlinigen Verlauf zu erkennen sind.

Trägt man bei irgend einer Konzentrationskette auf die Abscissen den Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses und auf die Ordinaten die zugehörigen Potentialdifferenzen, so ist die Gestalt der Kurve eine gerade Linie. Durch Kombination der obigen Thatsache mit dieser letzteren ergibt sich, dass die aufgetragenen Mengen der Titrierflüssigkeit dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration proportional sind.

Ogleich diese Messungen wegen der nicht angestrebten grösseren Genauigkeit einerseits und Nichtberücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale andererseits nicht ganz sichere Schlüsse über die Konzentration der Wasserstoffionen zulassen, scheint mir diese Beziehung doch deutlich genug hervorzutreten.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt Mellithsäure. Die Lösung war von der Stärke, dass 22.72 ccm 20.04 ccm der Basis beim Titrieren mit Phenolphthalein entsprachen. Äthylorange reagiert nur auf das erste Wasserstoffatom. Nach Zusatz von 3.5 ccm der Titrierflüssigkeit tritt Verfärbung ein (ein Sechstel des Säurewasserstoffs würde 3.34 ccm gebrauchen), welche allmählich deutlicher werdend, bei weiteren 1.3 ccm einer rein gelben Farbe Platz macht.

Diese Beobachtung kommt auch in der Titrationskurve zum Ausdruck, welche für den Anfang wenig geneigt und gekrümmt in einen ausgesprochen linearen Verlauf übergeht.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Verlauf der Kurve einer einbasischen Säure von mittlerer Stärke ergibt, dass jene Beobachtungen die am Anfange dieses Abschnittes angegebenen Erfahrungen erweitern: Diese Säuren verhalten sich zum Teil beim Neutralisieren wie binäre Elektrolyte.

7. Schlussfolgerungen.

Die allgemeinen Folgerungen, welche sich aus der Untersuchung ergeben, sind:

1. Für sämtliche mit den gebräuchlichen Indikatoren titrierbaren Säuren und Basen erweist sich die Methode als brauchbar.
2. Wenn auch die Methode in Fällen, wo Phenolphthalein und Äthylorange einen deutlichen Umschlag geben, diesen an Bequemlichkeit

nachsteht, so hat sie doch den Vorzug, dass sie auch bei gefärbten Flüssigkeiten angewendet werden kann.

3. Säuren und Basen, welche mit den Indikatoren nicht reagieren, können unter Umständen mit Hilfe des elektrometrischen Verfahrens mit annähernder Genauigkeit bestimmt werden.

4. Die Kurven geben eine bildliche Darstellung über die Art der Wasserstoffionenabspaltung und sind deshalb geeignet, in gewissen Fällen zur Entscheidung von Fragen über die Beständigkeit der Salze in wässriger Lösung beizutragen.

5. Der Gesamtverlauf der Titrationskurven steht in einer gewissen Beziehung zur Dissociationskonstante der betreffenden Körper.

6. Die von Arrhenius eingeführte Auffassung von Wasser als Elektrolyt erhält eine neue Stütze, insofern die darauf gegründeten Rechnungen sich der Erfahrung anschliessen.

7. Die von Ostwald aufgestellte Theorie der Gasketten erfährt durch die Versuche eine Bestätigung.

Vita.

Ich wurde am 2. Oktober 1871 zu Leisnig als Sohn des Tuchfabrikanten Hermann Böttger geboren und gehöre der evangelisch-lutherischen Konfession an. Nach Absolvierung der dortigen Realschule mit Progymnasium erlernte ich in Chemnitz und Berlin den Apothekerberuf und war drei und ein halbes Jahr in Apotheken des In- und Auslandes als Pharmazeut thätig.

Im Wintersemester 1893/94 bezog ich die hiesige Universität und habe nach Erlangung der pharmazeutischen Approbation im Mai 1895 mit dem Prädikat „sehr gut“ speziell Chemie im Institut des Herrn Professor Ostwald studiert.

Praktisch gearbeitet habe ich während der Zeit in den Instituten der Herren Prof. Boehm, Pfeffer, Wiedemann und Wislicenus und Vorlesungen gehört bei den Herren Prof. Ostwald, Wiedemann, Pfeffer, Wislicenus, Le Blanc, v. Oettingen, Drude, Boehm, Fischer, Credner und Pückert, und den Herren Dozenten Knoblauch, Paul und Wiedeburg.

