Die Anwendung der konduktometrischen Titrationsen in der Neutralisationsanalyse.

I. Die Neutralisation von Säuren und Basen.

VON I. M. KOLTHOFF.

Mit 10 Figuren im Text.

1. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, bei Leitfähigkeitstitrationsen die allgemeinen Beziehungen abzuleiten zwischen der Neutralisationskurve einerseits und der Dissoziationskonstante und der Verdünnung andererseits. Es gibt zwar sehr viel Literatur über die Anwendung von konduktometrischen Titrationsen; jedoch hat man nie versucht, die Sache vom allgemeinen Standpunkt zu betrachten.

Um die Berechnungen nicht zu unübersichtlich zu machen, habe ich angenommen, daß während der Neutralisation das Volum der Lösung unverändert bleibt. Diese Annahme übt keinen Einfluß aus auf die erhaltenen Resultate, und kommt auch gut mit der Praxis überein, weil man nach der Vorschrift von DUTOIT die zu bestimmende Lösung mit einem Reagens titrieren soll, deren Lösung zwanzig bis hundertmal konzentrierter ist in Äquivalenten als die unbekannte.

Bei den Versuchen wurde ein Gefäß verwendet, dessen allgemeine Form von DUTOIT angegeben und in Fig. 1 abgebildet ist. Die vertikal stehenden Elektroden sind mit Platindrähten verbunden, welche durch das Glas des Gefäßes geschmolzen sind. Außer dem Gefäße sind sie an einen dicken Kupferdraht geschweißt. Das ganze Gefäß steht in einem geeigneten Paraffinklotz, worin zwei Näpfchen mit Quecksilber gefüllt sind. In diesen Näpfchen münden die Kupferdrähte und zudem die Zuleitungsdrähte vom Rheostat und Meßdrahte. Um den Abstand zwischen den Elektroden möglichst un geändert zu lassen, sind die Platindrähte durch ein Stückchen Glas geschmolzen, das selbst wieder am Boden des Gefäßes angeschmolzen ist. Das Gefäß hat oben zwei Öffnungen, durch die mittelste wird

ein in Zehntelgrade verteiltes Thermometer gesteckt, und durch die andere das Ende der in hundertstel Kubikzentimeter verteilten Bürette. Diese Bürette, welche ausgeeicht ist, ist eine BANGSche Bürette, welche für Zuckerbestimmungen verwendet wird. Die

Füllung der Bürette geschieht durch Ansaugen, aber viel besser mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe. Zur Entfettung wird Bichromat - Schwefelsäure verwendet.

Fig. 1.

2. Die Neutralisation von starken Säuren und Basen.

Bekanntlich können starke Säuren und Basen auch in sehr großer Verdünnung, z. B. 0.001 n. — noch mit großer Genauigkeit mit Hilfe der Leitfähigkeitstitrations bestimmt werden. Es hat also keinen Zweck, hier noch Beleganalysen hinzuzufügen.

Es lohnt sich jedoch, die Neutralisationskurve etwas näher zu betrachten. In Fig. 2 stellt $A B C$ die Neutralisationsgerade von

0.01 n. Salzsäure mit 1 n. Natronlauge vor. Wie immer, gibt die Ordinate den relativen Wert der Leitfähigkeit an, nämlich $\frac{1000 - a}{a}$ (dies gilt, wenn der Widerstand R während der Titration unverändert bleibt) und auf der Abszissenachse ist die zugesetzte Menge Reagens angegeben.

Der Vorgang der Neutralisation wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

oder

Mit anderen Worten: die Wasserstoffionen werden fortgenommen

und an ihre Stelle treten die Natriumionen. Beim Äquivalenzpunkt, d. h. dem Schnittpunkt *B* der Neutralisations- und Laugenrechte, ist die ursprüngliche Menge Salzsäure substituiert von einer äquivalenten Menge Chlornatrium. Die Leitfähigkeit der Säure ist Null geworden (Punkt *F*). Wenn wir nun annehmen, daß während der Neutralisation der Dissoziationsgrad der Salzsäure ungeändert bleibt (dies darf man ruhig annehmen, weil eine äquivalente Menge Chlornatrium entsteht), so stellen die Punkte der Geraden *EF* den relativen Wert der Leitfähigkeit der Salzsäure während der Neutralisation vor (*A* *B*

Fig. 2.

und *EF* enden oben natürlich beim selben Punkte auf der Ordinate). Andererseits stellt *BF* den relativen Wert der Leitfähigkeit vom Chlornatrium beim Äquivalenzpunkt vor. Während der Neutralisation stellen die Punkte von *OB* den relativen Wert der Leitfähigkeit vom gebildeten Chlornatrium vor. Die Neutralisationsgerade *AB* entsteht also durch Superposition von der Säuregeraden *EF* und der Salzgeraden *AB*.

Den Äquivalenzpunkt *B* kann man natürlich auch finden aus dem Schnittpunkt von der Salz- und Laugengeraden. Daß diese Betrachtungen richtig sind, habe ich experimentell nachgewiesen.

Die Neutralisations- und Laugengerade wurden bestimmt durch Titration von 100 ccm 0.0099 n. Salzsäure mit 1.038 n. Natronlauge. Bei derselben Temperatur wurde die Salzgerade abgeleitet. 100 ccm Wasser wurden die angegebenen Mengen 1.038 n. Chlor-natrium zugesetzt und die Werte von $\frac{1000 - a}{a}$ gemessen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angegeben. Wie sich aus der Fig. 2 ergibt, treffen die Geraden AB , BC und OD sich wirklich in dem Punkte B zusammen. Aus den gefundenen Werten ist die Säuregerade EF abgeleitet.

Neutralisation von 100 ccm 0.0099 n. HCl mit 1.038 n. NaOH.

Zugesetzte Menge Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$	
	I	II
0	10.52	10.47
0.2	8.86	8.84
0.4	7.19	7.17
0.6	5.56	5.52
0.8	3.95	3.91
1.0	3.10	3.08
1.2	4.23	4.22
1.4	5.41	5.40
1.6	6.56	6.55
1.8	7.71	7.70
2.0	8.87	8.85

100 ccm Wasser mit 1.038 n. NaCl (Salzgerade).

Zugesetzte Menge Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0.4	1.190
0.8	2.356
1.2	3.46
1.6	4.56
2.0	5.64
2.4	6.69
2.8	7.75
3.2	8.78
3.6	9.78

Gefunden Äquivalenzpunkt B bei 0.945 cm³ NaOH (berechnet 0.952).

Aus der Fig. 2 läßt sich einfach ableiten, daß der Winkel ABC oder die Schärfe des Umschlags unabhängig ist von der Größe der Ionenbeweglichkeit des Anions. Jedoch wird der Winkel größer oder der Umschlag unschärfer, je größer die Beweglichkeit des

Kations ist. Denn je größer die Beweglichkeit des verdrängenden Kations ist, um so geringer ist die Änderung der Leitfähigkeit während der Neutralisation. Bei der Neutralisation von starken Basen können wir natürlich dieselben Betrachtungen anwenden.

3. Neutralisation von mittelstarken Säuren.

Die Neutralisationskurve einer mittelstarken Säure ist abhängig von der Dissoziationskonstante und der Verdünnung. Im allgemeinen nimmt die Leitfähigkeit im Anfange der Neutralisation ab, allmählich wird diese Abnahme kleiner, um zuletzt über eine Strecke praktisch Null zu sein; dann nimmt die Leitfähigkeit wieder zu, um schließlich nach dem Äquivalenzpunkt stärker zuzunehmen. Im allgemeinen wird sich bei diesen Titrationsen also ein Minimum in der Neutralisationskurve kennbar machen. Über die Lage dieses Minimums haben THIEL und ROEMER¹⁾ geschrieben; wie jedoch BRUNI²⁾ schon bemerkte, waren ihre Betrachtungen und ihre theoretische Ableitung über die Lage des Minimums fehlerhaft. So leiten THIEL und ROEMER z. B. ab, daß beim Minimum alle organischen Säuren um ungefähr 15% dissoziiert sind, wenn mit Natronlauge titriert wird. Eine einfache Berechnung, z. B. bei 0.01 n. Essigsäure, zeigt klar, daß der Dissoziationsgrad der Säure schon selbst viel kleiner ist als 0.05, und zwar in unserem Falle rund 0.04.

BRUNI²⁾ hat nun von verschiedenen Säuren mit stark wechselnden Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Verdünnungen zwischen $v = 1$ und 1024 die Neutralisationskurve genau bei 25° bestimmt. In seiner zweiten Mitteilung leitet er die Lage des Minimums ab.

$$x_{\text{Minimum}} = KV + \frac{2A}{\sqrt{1-A^2}} \sqrt{KV},$$

$$A = \frac{\lambda_M + \lambda_{A'}}{\lambda_H + \lambda_{A'}}.$$

V ist die ursprüngliche Verdünnung der Säure, x ist die Menge des gebildeten Salzes, ist also der zugesetzten Menge Lauge gleich, K ist die Dissoziationskonstante, λ_M , $\lambda_{A'}$ und λ_H die verschiedenen Ionenbeweglichkeiten.

¹⁾ THIEL und ROEMER, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **63** (1908), 711.

²⁾ BRUNI, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14** (1908), 701, 729; BRUNI u. SANDONINI, *ibid.* **14** (1908), 823; SANDONINI, *ibid.* **16** (1910), 227.

(Ein kleiner von mir bemerkter Fehler in der Ableitung seiner Formel hat wenig Einfluß auf das Resultat.) Mit Hilfe seiner Formel berechnet BRUNI die Lage des Minimums und findet eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und bestimmten Werten.

Aus der Stelle des Minimums kann man bei bekannter Verdünnung natürlich auch die Dissoziationskonstante berechnen. Jedoch sind die Resultate dann nicht sehr genau, weil das Minimum wenig ausgeprägt ist. Weiter hat das Minimum weder praktische noch theoretische Bedeutung. Von großer praktischer Bedeutung bei einer Leitfähigkeitstitation ist nur der Punkt, wo praktisch alle freie Säure verschwunden ist, denn von diesem Punkte an ändert sich die Leitfähigkeit bei fortgesetzter Neutralisation nach einer Geraden. Wenn nun der Punkt, wo die Leitfähigkeit der freien Säure erst zu vernachlässigen ist, sehr in der Nähe des Äquivalentpunktes liegt, so ist es unmöglich, letzteren Punkt auf die gewöhnliche Weise zu finden. Betrachten wir z. B. die Neutralisationskurve einer mittelstarken Säure, wie in Fig. 3 dargestellt ist (0.01 n. Salizylsäure, vgl. weiter unten). Im Anfange der Titration stellt O A die Leitfähigkeit (oder deren relativen Wert) der freien Säure vor. Wenn man nun eine bestimmte Menge Lauge zusetzt, so entsteht die äquivalente Menge des Salzes. Den relativen Wert der Leitfähigkeit kann man ebenso wie bei der Neutralisation der starken Säuren berechnen aus den bekannten Ionenbeweglichkeiten, oder besser, man kann ihn experimentell bestimmen.

Der Einfluß des gebildeten Salzes auf die Leitfähigkeit wird dann wieder durch die Salzgerade O G bestimmt. Durch den Zusatz von Lauge entsteht das neutrale Salz, das die elektrolytische Spaltung der freien Säure zurückdrängt. Wenn wir die Säure durch H A darstellen, so können wir die Spaltung durch die folgende Gleichung vorstellen:

und

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}']}{[\text{H A}]} = K_{\text{H A}}. \quad (1)$$

$K_{\text{H A}}$ ist die Dissoziationskonstante.

Durch den Zusatz von A' wird H' herabgesetzt. Bei der folgenden Ableitung habe ich nun die Konzentration in Milliäqui-

valenten pro Liter ausgedrückt, weil dies bei den Berechnungen am einfachsten war. Es ist gleich einzusehen, daß wir dann statt K_{HA} die OSTWALDSche Konstante, und zwar $K_{\text{HA}} \times 10^{-3}$ schreiben sollen.

Wenn wir nun annehmen, daß die Konzentration der freien Säure im Anfange gleich b ist, und daß eine Menge Lauge zugesetzt ist, welche korrespondiert mit a Milliäquivalenten pro Liter, und daß die Wasserstoffionenkonzentration x Milliäquivalente ist, dann ist die Konzentration der ungespalteten Säure $b - (a + x)$. Die Konzentration der Anionen wird dann $(a + x)$.

Statt (1) können wir dann schreiben:

$$\frac{x(a+x)}{b-(a+x)} = K_{\text{HA}} \times 10^3 = K'. \quad (2)$$

Durch Umrechnen wird gefunden, daß

$$x = -\frac{K' + a}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(a - K')^2 + 4K'b}. \quad (3)$$

x stellt nun die Wasserstoffionenkonzentration vor, also auch die Konzentration der Menge der gespaltenen Säure in Milliäquivalenten pro Liter.

Die spezifische Leitfähigkeit dieser freien Säure läßt sich einfach berechnen, wenn die Ionenbeweglichkeiten bekannt sind. Der Anteil der Säure in der Leitfähigkeit x ist dann:

$$K_1 = x(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) 10^{-6}. \quad (4)$$

Das Anteil des Salzes ist, wenn der Dissoziationsgrad eins ist:

$$K_2 = a(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) 10^{-6}. \quad (5)$$

Die totale Leitfähigkeit ergibt sich dann aus (4) und (5):

$$K = K_1 + K_2 = \{x(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) + a(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{A}^-})\} 10^{-6}. \quad (6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) können wir nun nach jedem Zusatz von Lauge die Leitfähigkeit von der freien Säure berechnen. Auf diese Weise läßt sich die Säuredepressionskurve $A E F$ herleiten. Die Neutralisationskurve $A B C D$ entsteht nun durch Superposition der Salzgeraden und Säuredepressionskurve. Es ergibt sich hieraus sehr klar, daß das Minimum in der Neutralisationskurve nicht auf einen besonderen Punkt in der Säuredepressionskurve hinweist. Wie schon bemerkt ist, kann man im Falle, wie in Fig. 3 vorgestellt ist, aus der Neutralisationskurve und Laugen-geraden den Äquivalenzpunkt nicht finden. Jedoch kann man in diesem und ähnlichen Fällen die Stelle des Äquivalenzpunktes

aus dem Schnittpunkt der Salz- und Laugerechten finden. Man kann die Salzgerade aus den berechneten Werten konstruieren, besser ist es jedoch, sie experimentell zu bestimmen. In diesen Fällen hat es also gar keinen Zweck, die Neutralisationskurve darzustellen; man braucht nur die Laugegerade anzugeben und den Schnittpunkt derselben mit der Salzgeraden zu konstruieren, um den Äquivalenzpunkt aufzufinden.

In Fig. 3 findet man eine Bestätigung des oben Angeführten. 100 ccm 0.01 n. Salizylsäure wurden mit 0.56 n. Natronlauge titriert.

100 ccm 0.01 n. Salizylsäure mit 0.56 n. NaOH.

Zugesetzte Menge Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$	
	I	II
0	25.85	26.37
0.3	20.86	21.45
0.6	17.78	18.09
0.9	16.53	16.67
1.2	16.32	16.39
1.4	16.67	16.74
1.6	17.32	17.40
1.8	19.33	18.65
2.0	25.25	24.65
2.2	31.4	30.9
2.4	37.45	37.1
2.6	43.6	43.2
2.8	49.8	49.5

Bei derselben Temperatur wurden 100 ccm Wasser mit 0.56 n. Natriumsalizylatlösung titriert.

100 ccm Wasser mit 0.56 n. Na-Salizylat, Salzgerade.

Zugesetzte Menge Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0.4	4.39
0.8	8.62
1.2	12.75
1.6	16.85
2.0	20.80
2.4	24.75

Aus dem Schnittpunkt der Salzen und Laugengeraden wurde der Äquivalenzpunkt abgeleitet:

Gefunden ist: 1.782 ccm Lauge = 9.98 ccm 0.1 n. } berechnet
 1.795 ccm Lauge = 10.05 ccm 0.1 n. } 10.0 ccm.

Aus der Neutralisationskurve und der Salzgeraden ist die Säuredepressionskurve konstruiert. Zudem sind die relativen Werte der Leitfähigkeit für die verschiedenen Punkte dieser Kurve berechnet. Als Dissoziationskonstante von Salizylsäure ist der Wert von OSTWALD angenommen, nämlich 1.02×10^{-3} . Bei 18° berechnet man hieraus, daß die Leitfähigkeit einer 0.01 n. Salizylsäurelösung 9.52×10^{-4} ist. Bei meinem Versuche wurde $\frac{1000 - a}{a} = 26.0$ gefunden.

Fig. 3.

Bei der Berechnung der Werte für $\frac{1000 - a}{a}$ der Säuredepressionskurve sind also die berechneten spezifischen Leitfähigkeiten mit $\frac{26.0}{9.52}$ multipliziert.

Die Berechnung geschah mit Hilfe der Gleichung (8)

$$x = -\frac{K' + a}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(a - K')^2 + 4K'b}$$

und (4)

$$K_1 = x(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) 10^{-6}.$$

Für $\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 340$ angenommen.

k' ist in diesem Falle 1.02; b ist 10.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gefundenen Werte angegeben.

% Säure neutralisiert	$\frac{1000 - a}{a}$	$\frac{1000 - a}{a}$
	berechnet für dissoziierte Säure	aus Säuredepressionskurve gefunden
10%	20.6	21.0
25	14.05	14.3
50	7.1	7.7
75	2.8	2.6
90	0.9	0.5
95	0.4	0.3

Die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Auch kann man aus der Anfangsleitfähigkeit OA die Säuredepressionskurve berechnen, wenn die Dissoziationskonstante bekannt ist.

Jetzt wollen wir noch ableiten, bei welchen Verhältnissen zwischen Dissoziationskonstante und Verdünnung man den Äquivalenzpunkt aus der Neutralisationskurve und Laugengeraden finden kann. In diesem Falle soll also die Neutralisationskurve mit der Salzgeraden bis auf einen genügenden Abstand vom Äquivalenzpunkt zusammenfallen. Wir wollen annehmen, daß die Leitfähigkeit der Säure zu vernachlässigen ist, wenn sie 1% von derselben des Salzes ist. Dies soll der Fall sein, wenn 75% der Säure neutralisiert ist. Für $\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 350$ angenommen, für $\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 80$.

Wenn die Leitfähigkeit der dissoziierten Säure 1% ist von derselben des Salzes, so ist deren Konzentration

$$\frac{80}{350} \times \frac{1}{100}$$

des Salzes. Die Konzentration der dissoziierten Säure ist der Wasserstoffionenkonzentration gleich.

Die Anionenkonzentration können wir der Salzkonzentration gleichstellen. Wenn die ursprüngliche Säurekonzentration 0.1 n. ist und wenn 75% neutralisiert ist, so ist in Gleichung (2)

$$\frac{x(a+x)}{b-(a+x)} = K_{\text{HA}} \times 10^3. \quad (2')$$

$$a = 75, \text{ und } x = \frac{80}{350} \times 0.75 = 0.172 \text{ und } b = 100.$$

Hieraus ergibt sich, daß $K_{\text{HA}} = 5 \times 10^{-4}$.

Wenn wir 0.01 n. Lösungen titrieren, wird $a = 7.5$; $x = 0.0172$ und $b = 10$; woraus sich $K = 5 \times 10^{-5}$ ergibt und bei 0.001 n. Lösung $K = 5 \times 10^{-6}$.

Aus diesen Ableitungen haben wir also die gesuchte Beziehung zwischen Dissoziationskonstante und Konzentration gefunden. Die Zahlen haben natürlich nur globale und kleine absolute Bedeutung.

Zur Erhaltung guter Resultate soll also bei

Titration einer 0.1 n. Säurelösung K_{HA} kleiner als 5×10^{-4} sein

„ „ 0.01 n. „ „ „ „ 5×10^{-5} „
 „ „ 0.001 n. „ „ „ „ 5×10^{-6} „

KÜSTER, GRÜTERS und GEIBEL¹⁾ verschärfen den Umschlag bei der Titration einer schwachen Säure, indem sie einen Überschuß Lauge zusetzen und dieses Übermaß zurücktitrieren. Mit Hilfe dieses Mittels kann man jedoch auch bei den mittelstarken Säuren, wie Salizylsäure, konduktometrisch keinen guten Umschlag erhalten. Dies läßt sich rechnerisch ableiten und wird durch Versuche bestätigt. So wurden zu 100 ccm 0.01 n. Salizylsäure 20 ccm 0.1 n. Lauge zugesetzt. Der Überschuß wurde mit n. HCl zurücktitriert.

ccm zugesetztes Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0	6.09
0.2	5.61
0.4	5.13
0.6	4.63
0.8	4.14
1.0	3.83
1.2	4.18
1.4	4.65
1.6	5.27
1.8	6.05
2.0	7.05
2.2	8.23
2.4	9.55
2.6	11.01
2.8	12.52

Wie sich aus der Kurve in Fig. 3a ergibt, kann man den Äquivalenzpunkt bei Natriumsalicylat graphisch nicht auffinden, weil die Verdrängungskurve des Natriumsalicylats mit Salzsäure zu stark gebogen ist.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 224 (1904).

Wir haben nun oben mit Hilfe der bekannten Dissoziationskonstante die Berechnungen über die Leitfähigkeit einer Mischung von einer Säure mit ihrem Salze gemacht. Umgekehrt können wir

Fig. 3a.

auch aus der bekannten Leitfähigkeit den Wert der Dissoziationskonstante ableiten. Zuerst kann man sie natürlich auf die gewöhnliche Weise aus der Leitfähigkeit der reinen Säurelösung berechnen. Aber auch aus der Leitfähigkeit der Mischungen kann man sie ableiten. Mit Hilfe der Gleichungen (2) bis (6) wird dies ohne Mühe gelingen. Einfacher erreicht man das Ziel, wenn man aus den

gefundenen Leitfähigkeiten die Salzgerade und Neutralisationskurve graphisch darstellt.

Nach Gleichung (4) ist

$$K_1 = x(\lambda_H + \lambda_A) 10^{-6}. \quad (4)$$

K_1 ist der abgelesene Wert auf der Säuredepressionskurve. Also ist

$$x = \frac{K_1}{\lambda_H + \lambda_A} \times 10^6. \quad (7)$$

Aus Gleichung (5) läßt sich ableiten, daß

$$a = \frac{K_2}{\lambda_K + \lambda_A} \times 10^6, \quad (8)$$

worin K_2 die Leitfähigkeit der Salzlösung darstellt.

Nach (2) ist nun:

$$K_{HA} \times 10^3 = \frac{x(a+x)}{b-(a+x)}. \quad (2)$$

b ist die ursprüngliche Säurekonzentration.

Wie erwähnt, hat BRUNI nun sehr viele Neutralisationskurven bei 25° sehr genau bestimmt. Ich will aus seinen Versuchsreihen nur ein Beispiel hervorheben zur Demonstration der Richtigkeit der genannten Ableitungen. Zu bemerken ist, daß BRUNI die Mischungen mit Kali-

lauge darstellte, und die Messungen bei 25° ausführte. In Fig. 4 habe ich die von ihm bestimmte Neutralisationskurve von Ameisensäure bei einer Verdünnung $v = 512$ graphisch dargestellt und die Salzgerade und Säuredepressionskurve abgeleitet. Für $\lambda_{H^+} + \lambda_{Form}$ habe ich mit BRUNI 400 angenommen. In der folgenden Tabelle habe ich die berechneten Werte von x und K_{HA} mitgeteilt.

Fig. 4.

 Neutralisation von Ameisensäure, $v = 512$.

% neutralisiert	K	x	$(\alpha + x)$	K_{HA}
5%	2.05×10^{-4}	0.4775	0.5751	2.00×10^{-4}
10%	1.91×10^{-4}	0.411	0.6063	1.85×10^{-4}
20%	1.73×10^{-4}	0.308	0.699	1.72×10^{-4}
40%	1.69×10^{-4}	0.178	0.960	1.72×10^{-4}
60%	1.86×10^{-4}	0.099	1.173	1.5×10^{-4}

Weil bei fortschreitender Neutralisation die Leitfähigkeit der freien Säure sehr stark abnimmt, habe ich die Rechnungen nach 60% Neutralisation nicht weiter fortgesetzt. Wenn 60% Säure neutralisiert ist, ist die Leitfähigkeit der freien Säure nur noch 20% der totalen Leitfähigkeit. Kleine Versuchsfehler spielen hier also schon eine große Rolle. Aus den vier anderen in der Tabelle genannten Daten finden wir im Mittel eine Konstante von 1.82×10^{-4} ;

während OSTWALD¹⁾ als wahrscheinlichen Wert 2.14×10^{-4} annimmt. Der Wert von $K = 2.14 \times 10^{-4}$ ist berechnet aus der Leitfähigkeit einer Lösung $v = 8$. Bei größerer Verdünnung nimmt die Konstante ab, was OSTWALD auf Zerstörung der Ameisensäure durch den Einfluß der platinieren Elektroden zurückführt. Der Wert der Konstante ist also noch unsicher; bei $v = 512$ fand OSTWALD: $K = 1.97 \times 10^{-4}$; aus den Bestimmungen von BRUNI berechnete ich $K = 1.82 \times 10^{-4}$, was genügend übereinstimmt. Nachher (vgl. eine der nächsten Abhandlungen) habe ich bei 18° die Dissoziationskonstante der reinen Ameisensäure bestimmt, und fand im Mittel $K = 2.05 \times 10^{-4}$.

Bei der Neutralisation von Basen können wir dieselben Betrachtungen anwenden wie bei den Säuren. Der Einfluß der dissoziierten Base auf die Leitfähigkeit ist jedoch geringer wie der einer gleich starken Säure. Dies kommt daher, weil $\lambda_{OH'}$ fast die Hälfte ist von λ_H . (bei 18° ist $\lambda_{OH'}$ 174 und λ_H 318). Das Minimum in der Neutralisationskurve liegt auch an einer anderen Stelle wie bei einer gleich starken Säure. Dies haben BRUNI und SANDONNINI²⁾ schon betont; aus ihren Messungen können wir auch mutatis mutandis dieselben Ableitungen machen wie bei den Säuren.

4. Die Neutralisation von sehr schwachen Säuren.

Bei der Neutralisation von sehr schwachen Säuren fällt — wenigstens im Anfange der Titration — die Neutralisationskurve zusammen mit der Salzgeraden. Wenn nämlich die Dissoziation der freien Säure zu vernachlässigen ist, so bildet sich beim Zusatz einer bestimmten Menge Lauge die äquivalente Menge Salz nach der Gleichung:

Bekanntlich ist, wegen der Hydrolyse, die Leitfähigkeit einer Salzlösung von einer schwachen Säure und starken Base größer als diejenige, welche man aus dem Dissoziationsgrad und den Ionenbeweglichkeiten berechnet.

Die Hydrolyse wird nämlich wie folgt vorgestellt:

oder hier

¹⁾ OSTWALD, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **3** (1884), 170.

²⁾ BRUNI und SANDONNINI, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14** (1908), 823.

Aus einer bestimmten Menge A' entsteht also die äquivalente Menge des besser leitenden Hydroxyls. Die Hydrolyse macht sich natürlich schon von dem Äquivalenzpunkt merkbar. Die Konzentrationen der verschiedenen Hydrolyseprodukte kann man aus der Hydrolysekonstante ableiten:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}']}{[\text{A}']} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}.$$

$K_{\text{Hydr.}}$ ist die Hydrolysekonstante, $[\text{A}']$ ist die Konzentration der Ionen, welche wir bei Vernachlässigung des Dissoziationsgrades der Salzkonzentration c gleichsetzen können. Also ist

$$[\text{HA}][\text{OH}'] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}} \times c. \quad (9)$$

Wenn nun die ursprüngliche Konzentration der Säure und deren Dissoziationskonstante bekannt sind, so kann man nach jedem Laugezusatz die OH' -Konzentration berechnen. Nach bekannter Weise kann man dann wieder die Leitfähigkeit berechnen, und so „die Hydrolysenkurve“ graphisch darstellen. Die Neutralisationskurve entsteht hier dann durch Superposition der Salzgeraden und Hydrolysenkurve. Wenn die Leitfähigkeit des Hydroxylions dieselbe wäre wie des Säureions, so würde die Hydrolyse sich nicht in der Leitfähigkeit merkbar machen. Umgekehrt ist es natürlich auch wieder möglich, aus der Hydrolysenkurve und Salzgeraden die Dissoziationskonstante zu berechnen. Die Ableitung der verschiedenen Gleichungen ist nach dem, was bei den mittelstarken Säuren besprochen ist, sehr einfach und kann hier ausgelassen werden.

Praktisch ist es von Bedeutung zu wissen, welche Säuren noch titriert werden können. Wenn nämlich die Säure zu schwach ist, macht die Hydrolyse sich schon vom Anfang an geltend und ist die ganze Neutralisationskurve gebogen. Die Auffindung des Äquivalenzpunktes ist dann unmöglich.

Wollen wir wieder annehmen, daß die Hydrolyse praktisch zurückgedrängt ist, wenn die Leitfähigkeit des durch Hydrolyse entstandenen Hydroxyls 1% von der ganzen Leitfähigkeit beträgt und daß dieser Punkt um 10% vom Äquivalenzpunkt entfernt ist. Bei der Berechnung ist angenommen, daß $\lambda_{\text{A}'}$ 35 ist und $\lambda_{\text{OH}'}$ 174, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Es läßt sich dann ableiten, daß in unserem Falle

$$[\text{OH}'] = \frac{\lambda_{\text{A}'}}{\lambda_{\text{OH}'}} \times c = \frac{35}{174} \times c. \quad (10)$$

Wenn die ursprüngliche Konzentration der Säure 0.1 n. war, so ist die Salzkonzentration c nach 90% Neutralisation 0.09 n.; aus (10) ergibt sich dann, daß $[\text{OH}'] = 1.8 \times 10^{-4}$ n. Weiter ist $[\text{HA}] = 0.1 - 0.09 = 0.01$ n.; sodann folgt aus (9), daß

$$K_{\text{HA}} = 5 \times 10^{-10}.$$

Wenn die ursprüngliche Konzentration statt ein Zehntel 0.01 n. ist, so berechnen wir $K_{\text{HA}} = 5 \times 10^{-9}$.

Wenn wir fordern, daß die Leitfähigkeit der Hydroxylionen 1% der totalen Leitfähigkeit ist, wenn 75% der Säure neutralisiert ist, so berechnet sich für

$$0.1 \text{ n. Lösung } K_{\text{HA}} = > 2 \times 10^{-10}$$

$$0.01 \text{ n. „ } K_{\text{HA}} = > 2 \times 10^{-9}.$$

Und wenn wir schließlich nur fördern, daß die Bedingung für die Leitfähigkeit der Hydrosylionen nach Neutralisation von 50% der Säure erfüllt ist, dann soll bei

$$0.1 \text{ n. Lösung } K_{\text{HA}} = > 10^{-10}$$

$$0.01 \text{ n. „ } K_{\text{HA}} = > 10^{-9}$$

sein. Die abgeleiteten Werte für die Dissoziationskonstante der Säure unter den verschiedenen Bedingungen sind Mindestwerte, d. h. die Dissoziationskonstante soll wenigstens die angegebene Größe haben, wenn die Titration noch brauchbare Resultate liefern soll. Im allgemeinen können wir also sagen, daß Säuren mit einer Dissoziationskonstante von 10^{-9} bis 10^{-10} noch genau durch eine Leitfähigkeitstitration zu bestimmen sind.

Dies ergibt sich auch aus den folgenden Beispielen, wo die Titrationsen von Borsäurelösungen ($K_{\text{HA}} = 6.6 \times 10^{-10}$) und Phenol ($K_{\text{HA}} = 10^{-10}$) wiedergegeben sind.

Neutralisation von 25 ccm 0.100 n. Borsäure mit 10.035 n. NaOH.

Zugesetzt ccm Reagens	$1000 - a$
	a
0.5	2.76
1.0	5.24
1.5	7.55
2.0	9.73
2.4	11.52
2.8	17.03
3.2	22.89
3.6	28.61
4.0	34.25

Äquivalenzpunkt bei 2.418 ccm NaOH = 2.507 ccm N (ber. 2.500).

In Fig. 5 sind die Neutralisationskurven von den 0.1 n. Lösungen vorgestellt, in Fig. 6 von den 0.01 n. Lösungen. Wie man bemerken wird, ist bei den letzteren die Hydrolyse vor der Neutralisation von 50% der Säure schon deutlich merkbar und zwar bei Phenol stärker als bei Borsäure.

Neutralisation von 25 ccm 0.01 n. Borsäure mit 0.1035 n. Lauge.

Zugesetzt ccm Reagens	1000 - α	
	I	II
0	0.2	0.2
0.4	2.5	2.59
0.8	4.86	5.01
1.2	7.05	7.39
1.6	9.53	9.75
2.0	11.83	12.12
2.4	14.39	14.81
2.6	16.24	—
2.8	18.99	20.08
3.0	22.20	23.45
3.4	28.45	30.1
3.6	31.6	—
3.8	34.8	36.8
4.0	38.0	40.0
4.2	—	43.4
Äquivalenzpunkt	2.50	2.49 ccm Lauge
	= 2.587	= 2.577 ccm 0.1 n.
oder korrigiert:	2.517	2.507 ccm 0.1 n. (ber. 2.500)

Die erhaltenen Zahlen wurden korrigiert für den Kohlensäuregehalt des verwendeten destillierten Wassers. Dieser Gehalt wurde durch Titration von 250 ccm auf Phenolphthalein bestimmt. Zu bedenken war, daß bei der Leitfähigkeitstitation die Kohlensäure sich wie eine zweibasische Säure verhält.

Weiter wird hier noch die Titration von Phenol als Beispiel genannt.

25 ccm 0.101 mol. Phenol mit 1.035 n. NaOH.

Zugesetzt ccm Reagens	1000 - α
	α
0.5	2.79
1.0	5.10
1.5	7.29
2.0	9.42
2.4	11.35
2.8	16.11
3.2	21.55
3.6	26.90
4.0	32.25

Äquivalenzpunkt 2.44 ccm = 2.528 ccm n. (ber. 2.525 ccm).

25 ccm 0.0101 mol. Phenol mit 0.1035 n. Lauge.

Zugesetzt ccm Reagens	1000 - a	
	I	II
0	0.1	—
0.4	2.82	2.82
0.8	5.27	5.22
1.2	7.64	7.48
1.6	10.04	9.88
2.0	13.17	12.42
2.4	15.95	15.48
2.8	20.86	20.25
3.0	23.7	23.05
3.2	26.9	26.0
3.4	30.15	29.2
3.8	36.6	35.6
4.0	39.8	38.7

Äquivalenzpunkt 2.54 2.52 ccm Lauge
 = 2.557 = 2.507 ccm 0.1 n. (korr.) (ber. 2.525).

Fig. 5.

Was für die Titration der schwachen Säuren abgeleitet ist, gilt auch wieder mutatis mutandis für die Neutralisation der sehr schwachen Basen. Weil die Wasserstoffionen viel schneller beweglich sind als die Hydroxylionen, so wird die Störung durch Hydrolyse viel größer. Wir können hier die Mindestgröße der Dissoziationskonstante der Base auf dieselbe Weise berechnen wie bei den schwachen Säuren. Für λ_H ist 318, für λ_K ist 40 angenommen.

Wenn die Bedingung, daß die Leitfähigkeit der Wasserstoff-
ionen 1% ist von der totalen Leitfähigkeit, erfüllt ist, wenn 90%
der Base neutralisiert, so soll bei Titration einer

0.1 n. Lösung die Dissoziationskonstante = oder $>$ als 8×10^{-10}

0.01 n. „ „ „ „ = oder $>$ als 8×10^{-9}
sein.

Fig. 6.

Wenn die Bedingung erfüllt ist, daß 75% der Base neutrali-
siert sind, so soll bei

0.1 n. Lösung $K =$ oder $> 3.2 \times 10^{-10}$

0.01 n. „ „ $K =$ oder $> 3.2 \times 10^{-9}$ sein.

Und schließlich, wenn die Bedingung erfüllt ist, wenn 50% der
Säure neutralisiert ist, soll bei

0.1 n. Lösung $K =$ oder $> 1.6 \times 10^{-10}$

0.01 n. „ „ $K =$ oder $> 1.6 \times 10^{-9}$ sein.

Der Mindestwert der Konstante einer Base soll also größer sein
als die einer Säure, wenn die Titration noch praktisch brauchbare
Resultate liefern soll.

Später werde ich die Versuche mit verschiedenen Stoffen im einzelnen veröffentlichen. Hier gebe ich nur als Beispiel die Titration von Hexamethylentetramin (Urotropin, Fig. 7). Die Dissoziationskonstante dieser Base, die ich selbst bestimmt habe, beträgt 6.5×10^{-10} .

25 ccm 0.096 mol. Urotropin mit 1.00 n. HCl.			25 ccm 0.096 mol. Urotropin mit 0.103 n. HCl.	
Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$		Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
	I	II		
0.5	2.68	3.21	0.5	4.53
1.0	5.19	6.18	1.0	8.69
1.5	7.58	9.01	1.5	12.88
2.0	9.92	12.2	2.0	17.25
2.4	12.55	14.75	2.4	23.22
2.8	20.30	24.01	2.8	34.9
3.2	28.31	33.48	3.2	47.1
3.6	36.30	43.19	3.6	59.3
4.0	44.06	52.2	4.0	71.5
Äquivalenzpunkt berechnet	2.40	2.40	Äquivalenzpunkt 2.335 = 2.40 ccm 0.1 n.	berechnet 2.40

Fig. 7.

Aus den Resultaten der Versuche der letzten Seiten ergibt sich also, was Durort auch schon gefunden hat, daß man Säuren und Basen, welche zu schwach sind, um mit Farbeindikatoren titriert zu werden, mittels einer Leitfähigkeitstiteration bestimmen kann.

5. Die Neutralisation von schwachen Säuren mit schwachen Basen.

Wegen der starken Hydrolyse des Neutralsalzes, gebildet aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base, lassen sich solche Säuren und Basen miteinander auf Indikatoren unscharf titrieren. Wenn nun der Hydrolysegrad des gebildeten Salzes nicht zu groß ist, dann ist der Dissoziationsgrad des Salzes fast ebenso groß, wie der von anderen Neutralsalzen. Bei Anwesenheit eines Überschusses der Säure oder der Base wird die Hydrolyse zurückgedrängt. Wenn man also eine schwache Säure wie Essigsäure mit einer Base wie Ammonia titriert, so wird die konduktometrische Neutralisationskurve im Anfang ganz ähnlich verlaufen wie die bei der Titration mit einer starken Base. In der Nähe des Äquivalentenzpunktes macht sich nun die Hydrolyse stärker merkbar, so daß die Salzgerade hier gebogen wird. Nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes hat ein Überschuß Ammonia nur wenig Einfluß auf die Leitfähigkeit, so daß die Kurve von hier horizontal verläuft (vgl. Fig. 8 u. w.). Wir wollen nun ableiten, unter welchen Umständen eine schwache Säure mit einer schwachen Base genügend scharf titrierbar ist.

Zuerst sei bemerkt, daß die Dissoziationskonstante der mittelstarken Säure nicht so groß sein soll, daß die Neutralisationskurve nicht mehr mit der Salzgeraden zusammenfällt, wie wir dies bei der Salizylsäure ausführlich abgeleitet haben. Wir wollen also den Mindestwert der Dissoziationskonstante der Säure und Base ableiten, bei dem die Titration noch eben ausführbar ist. Dazu soll erst der Hydrolysegrad eines Salzes, gebildet aus einer schwachen Säure und Base, berechnet werden.

Das Salz BA ist zuerst elektrolytisch gespalten:

Die Hydrolyse wird nun durch folgende Gleichungen dargestellt:

Aus (11) ergibt sich, daß

$$\frac{[BOH][H']}{[B]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \quad (14)$$

und aus (12)

$$\frac{[HA][OH']}{[A']} = \frac{K_{HO_2}}{K_{HA}} \quad (15)$$

Aus den letzten Gleichungen läßt sich ableiten, daß

$$\frac{[\text{BOH}][\text{HA}]}{[\text{B}'][\text{A}']} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}} \times K_{\text{HA}}} . \quad (17)$$

Der große Unterschied zwischen der Hydrolyse eines Salzes aus einer schwachen Säure und Base und der aus einer starken Säure und schwachen Base, ist die Größe der Wasserstoffionenkonzentration. Wenn wir z. B. die Reaktion in Gleichung (11) vorgestellt betrachten:

dann ist bei der Hydrolyse eines Salzes aus einer starken Säure und schwachen Base $[\text{BOH}]$ ungefähr gleich $[\text{H}^+]$; dies ist dahingegen nicht der Fall bei einem Salze aus einer schwachen Base und Säure. Hier werden die H^+ -Ionen fast völlig nach Gleichung (12) fortgenommen unter Bildung von HA. Daher kann die Reaktion einer solchen Salzlösung nie weit von der neutralen abweichen. So hat eine Ammoniumacetatlösung genau eine neutrale Reaktion ($p_{\text{H}} = 7$), denn die Dissoziationskonstante von Essigsäure und Ammonia sind einander gleich ($K = 1.8 \times 10^{-5}$). Für Ammoniumformiatlösungen läßt sich berechnen, daß der Wasserstoffexponent $p_{\text{H}} = 6.46$; obgleich die Dissoziationskonstante der Ameisensäure ungefähr elfmal größer ist als die der Ammonia.

Wenn also der Wasserstoffexponent nicht zu viel von 7 verschieden ist (zwischen $p_{\text{H}} = 6 - 8$ schwankt); so können wir die durch Hydrolyse gebildete Menge HA der Menge BOH gleichsetzen. Wenn wir nun zudem annehmen, daß das gebildete Salz völlig dissoziiert ist, so ist $[\text{B}'] = [\text{A}'] = c$, wenn c die Konzentration des Salzes ist. Dann können wir für Gleichung (15) schreiben:

$$\frac{[\text{BOH}]^2}{c^2} = \frac{[\text{HA}]^2}{c^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}} \cdot K_{\text{HA}}} \quad (17)$$

oder

$$[\text{BOH}] = [\text{HA}] = c \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}} \cdot K_{\text{HA}}}} . \quad (18)$$

Der Hydrolysegrad β , in Prozenten ausgedrückt, ist

$$\beta = \frac{100[\text{BOH}]}{c} = \frac{100[\text{HA}]}{c} = 100 \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}} \cdot K_{\text{HA}}}} . \quad (19)$$

Zudem läßt sich aus den verschiedenen Gleichungen ableiten, daß

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{HA}}}{K_{\text{BOH}}}} . \quad (20)$$

Aus den Gleichungen (19) und (20) ergibt sich, daß der Hydrolysegrad und die Wasserstoffionenkonzentration hier unabhängig von der Konzentration des Salzes sind.

Für Ammoniumacetatlösungen läßt sich der Hydrolysegrad leicht berechnen. Hier ist $K_{\text{HA}} = K_{\text{BOH}} = 10^{-4.75}$; der Hydrolysegrad ist hier um 0.56%.

Die Hydrolyse von den Salzen von schwachen Säuren und Basen wird bei den konduktometrischen Titrationsen weit weniger stören als die von den Salzen gebildet aus starken Säuren und schwachen Basen oder umgekehrt. Denn in unserem Falle ist die Leitfähigkeit der durch Hydrolyse entstandenen Wasserstoff- oder Hydroxylionen, welche so schnell beweglich sind, immer zu vernachlässigen.

Wir wollen nun wieder ableiten, unter welchen Umständen eine schwache Säure noch eben mit einer schwachen Base konduktometrisch titrierbar ist. Für Raumersparnis wollen wir nur annehmen, daß die Dissoziationskonstanten der Säure und Base einander gleich sind. Weiter nehmen wir an, daß die Titration noch eben ausführbar ist, wenn die Hydrolyse weniger als 1% ist, wenn 90% der Säure oder der Base neutralisiert sind. Auf diese Weise leiten wir ebenso wie bei den früheren Berechnungen nur global ab, bei welchen Dissoziationskonstanten die Titration noch eben ausführbar ist; die Resultate stimmen jedoch gut mit den praktischen Erfahrungen überein. Für eine exakte Ableitung sollte man auch den Grad der Genauigkeit der Leitfähigkeitsbestimmung in Rechnung bringen, dadurch würde die Ableitung zu verwickelt werden.

Wenn nach Neutralisation von 90% der Säure der Hydrolysegrad 1% ist, so können wir $[\text{BOH}] = 1$ setzen; $[\text{BA}] = 100$ und $[\text{HA}] = 10$, dann folgt aus Gleichung (16), daß

$$\begin{aligned} K_{\text{BOH}} \cdot K_{\text{HA}} &= 10^{-11} \\ K_{\text{BOH}} = K_{\text{HA}} &= 10^{-5.5} = 3 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Säuren und Basen mit Dissoziationskonstanten größer als 3×10^{-6} sind konduktometrisch miteinander titrierbar. In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele angeführt. Die Form der Kurven ergibt sich aus den Figg. 8 und 9. Essigsäure und Oxalsäure sind in 0.1 n. und 0.01 n. Lösung noch scharf mit Ammonia titrierbar. Borsäure dahingegen ist eine zu schwache Säure; das Neutralsalz ist zu stark hydrolytisch gespalten, wie sich aus Kurve III Fig. 8 ergibt.

Titration 10 ccm 0.107 n. HAc mit
0.64 n. NH_3 .
(Kurve I, Fig. 8.)

Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0	0.67
0.3	1.45
0.6	2.71
0.9	3.95
1.2	5.20
1.5	6.42
1.8	7.02
2.0	7.01
2.2	7.01
2.4	7.00
2.6	6.99
2.8	6.98
3.0	6.97

Äquivalenzpunkt:

1.645 ccm = 1.06 ccm n.

berechnet 1.07 ccm n.

10 ccm 0.1 n. Oxalsäure mit
0.64 n. NH_3 .
(Kurve II, Fig. 8.)

Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0	11.32
0.2	9.30
0.4	7.45
0.6	5.47
0.8	4.37
1.0	4.89
1.2	5.86
1.4	6.92
1.6	7.78
1.8	7.76
2.0	7.75
2.2	7.74
2.4	7.73
2.6	7.71
2.8	7.70
3.0	7.68

Erster Äquivalenzpunkt (Bioxalat):
0.78 ccm = 0.50 ccm n. (ber. 0.50 ccm).

Zweiter Äquivalenzpunkt (Oxalat):
1.58 ccm = 1.01 ccm n. (ber. 1.00 ccm).

Fig. 8.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und bestimmten Werten ist also sehr gut. Bei der Titration der Borsäure mit Ammonia wird der Äquivalenzpunkt nicht gefunden, wie sich aus dem folgenden Versuch und Kurve III, Fig. 8 ergibt.

10 ccm 0.1 mol. Borsäure mit 0.64 n. NH_3 .

Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0	0
0.3	1.27
0.6	2.26
0.9	3.05
1.2	3.64
1.5	4.12
1.8	4.46
2.0	4.66
2.2	4.83
2.4	4.98
2.6	5.1
2.8	5.19
3.0	5.28
3.4	5.42

Daß die Titration von 0.01 n. Essigsäure und Oxalsäure gute Resultate liefert, ergibt sich aus den folgenden Beispielen.

Fig. 9.

100 ccm 0.0107 n. HAc mit 0.64 n. NH_3 . (Kurve I, Fig. 9.)

Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$	Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0	4.47	2.0	26.1
0.3	6.00	2.2	26.1
0.6	10.32	2.4	26.1
0.9	14.87	2.6	26.05
1.2	19.33	2.8	26.05
1.5	23.7	3.0	26.02
1.8	26.2		

Äquivalenzpunkt: 1.68 ccm = 1.07 ccm n.; ber. 1.07 ccm n.

100 ccm 0.01 n. Oxalsäure mit 0.64 n. NH_3 . (Kurve II, Fig. 9.)

Zugesetzt ccm Reagens	$\frac{1000 - a}{a}$
0	44.5
0.2	36.7
0.4	29.1
0.5	22.3
0.8	18.25
1.0	19.0
1.2	22.2
1.4	25.9
1.6	29.35
1.8	29.4
2.0	29.4
2.2	29.4
2.4	29.4
2.6	29.4
2.8	29.4
3.0	29.4

Erster Äquivalenzpunkt (Bioxalat): 0.78 ccm = 0.499 ccm n. (ber. 0.500).

Zweiter „ (Oxalat): 1.61 ccm = 1.03 ccm n. (ber. 1.00).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Neutralisationskurve entsteht durch Superposition von der Säuregeraden (bei starken Säuren) oder Säuredepressionskurve (bei schwachen Säuren) und der Salzgeraden.

2. Der Äquivalenzpunkt kann immer gefunden werden aus dem Schnittpunkt der Salz- und Laugengeraden. Bei der Neutralisation von verschiedenen mittelstarken Säuren ist dies sogar der einzige Weg, um die Stelle des Äquivalenzpunktes aufzufinden.

3. Die Verhältnisse zwischen Dissoziationskonstante, Verdünnung und Neutralisationskurve sind abgeleitet, so daß man voraus berechnen kann, ob man aus der Neutralisationskurve den Äquivalenzpunkt bestimmen kann.

4. Aus der Säuredepressionskurve und der Salzgeraden läßt sich die Dissoziationskonstante berechnen.

5. Dieselben Betrachtungen gelten für Basen, quantitativ jedoch ein wenig abgeändert.

6. Sehr schwache Säuren und Basen mit Dissoziationskonstanten von 10^{-9} bis 10^{-10} sind noch mittels konduktometrischer Titrationsen zu bestimmen. Quantitativ sind die Verhältnisse zwischen Neutralisationskurve, Dissoziationskonstante und Verdünnung auch abgeleitet.

7. Aus der Hydrolysekurve und der Salzgeraden läßt sich die Dissoziationskonstante berechnen.

8. Aus der Dissoziationskonstante einer schwachen Säure und einer schwachen Base läßt sich der Hydrolysegrad einer Lösung des Salzes, aus beiden gebildet, ableiten. Der Hydrolysegrad ist hier unabhängig von der Verdünnung.

9. Säuren und Basen mit Dissoziationskonstanten größer als $\pm 3 \times 10^{-6}$ lassen sich bei verschiedenen Verdünnungen konduktometrisch miteinander titrieren.

Utrecht, *Pharmaz. Laboratorium der Universität.* November 1919.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1920.